


13484/13

N VII

18/6



W. L. P. Lewis



Digitized by the Internet Archive
in 2017 with funding from
Wellcome Library

https://archive.org/details/b2934024x_0001

Claude Louis Berthollet's

Versuch

einer

chemischen Statik.

Bei den Verlegern dieser Schrift ist zu haben :

Berthollet, C. L. und A. B., Anfangsgründe der Kärbekunst; nebst einer Beschreibung des Bleichens mit oxydirter Salzsäure. Nach der zweiten Ausgabe aus dem Französischen überseht, von A. F. Gehlen; mit Anmerkungen von F. S. Hermbsstädt. 2 Theile, mit Kupfern, gr. 8. 1806.

3 Rthlr. 8 Gr.

Fischers, E. G., Darstellung und Kritik der Verdunstungslehre, nach den neuesten, besonders den Daltonschen, Versuchen. gr. 8. 1810.

12 gr.

Fischers, W., chemische Grundsätze der Gewerbskunde, oder Handbuch der Chemie für Fabrikanten, Manufakturisten und Handwerker; mit einer Vorrede von F. S. Hermbsstädt. Erster Theil. Mit Kupfern. gr. 8.

1 Rthlr. 16 Gr.

Flitners, C. G., und R. G. Neumanns, Kosmetik; oder der Kunst, die Ausbildung des menschlichen Körpers zu unterstützen, die Wohlgestalt lange zu erhalten und ihre Fehler zu verbessern. 8. 1806.

1 Rthlr. 12 Gr.

Giese, F., von den chemischen Prozessen, den dabei sich darbietenden Erscheinungen, nebst Darstellung der sie bewirkenden Mittel und Ursachen. 8. 1804.

1 Rthlr.

Laplace, J. L., Theorie der Bewegung der Weltkörper unsers Sonnensystems und ihrer elliptischen Figur. Nach de la Place frei bearbeitet, gr. 8. 1800.

2 Rthlr.

Journal, allgemeines, der Chemie; herausgegeben von A. N. Scherer. 4ter und 5ter Jahrgang, oder 37ter bis 60ster Heft. Mit Kupfern. gr. 8. 1801. 1802.

Jeder Jahrgang 6 Rthlr. 18 Gr.

—, neues; von Buchholz, v. Crell, Hermbsstädt, Klaproth, Richter, Scherer, Trommsdorf; herausgegeben von A. F. Gehlen. Drei Jahrgänge, jeder von 2 Bänden, oder 12 Heften. Mit Kupfern. gr. 8. 1803 — 1805.

Jeder Jahrgang 6 Rthlr. 18 Gr.

Mongé, G., Anfangsgründe der Statik. A. d. Franz. überseht, und mit Erläuterungen versehen von C. M. Hahn. Mit 5 K. gr. 8. 1806.

20 Gr.

Scherers, A. N., Archiv für die theoretische Chemie. 4 Hefte. gr. 8. 1800 — 1802.

2 Rthlr.

Schubers, J., System der dualistischen Chemie des Prof. J. F. Winterl. 2 Theile. gr. 8. 1807.

2 Rthlr. 12 Gr.

Thomson's, Th., System der Chemie. Nach der 2ten englischen Ausgabe überseht von Fr. Wolff. 4 Theile in 5 Bänden. Mit Kupfern. gr. 8. 1805. u. 6.

14 Rthlr.

Webers, F. B., Handbuch der ökonomischen Literatur oder systematische Anleitung zur Kenntniß der deutschen ökonom. Schriften etc. etc. 3 Bände gr. 8. 1803 — 1810.

5 Rthlr. 6 Gr.

Wolffs, Fr., Annalen der chemischen Literatur, 3 Hefte; auch als 5ter Band von Hermbsstädt's Bibliothek der physisch-chemischen Literatur. gr. 8. 1804.

2 Rthlr. 12 Gr.

Claude Louis Berthollet's
V e r s u c h
einer
chemischen Statik
das ist
einer Theorie
der chemischen Naturkräfte.

Aus dem Französischen übersezt
von
George Wilhelm Bartoldy
und mit Erläuterungen begleitet
von
Ernst Gottfried Fischer.

B e r l i n ,
bei D u n d e r u n d H u m b l o t
1 8 1 1 .



V o r r e d e

d e s H e r a u s g e b e r s .

Als im Jahr 1803 das Original dieses Werks (Essai de Statique chimique par C. L. Berthollet, 2 Bände 8), erschienen war, kündigten zwei berühmte deutsche Naturforscher, Herr Professor Tromsdorf in Erfurt, und Hr. Professor Pfaff in Kiel, Uebersetzungen desselben an. So sehr ich mich zum Dank gegen diese beiden Gelehrten verpflichtet fühle, daß sie mir freiwillig diese Arbeit überließen, zu welcher ich mir durch die Uebersetzung der Recherches sur les lois de l'affinité gewissermaßen ein kleines Vorrecht erworben hatte, so sehr muß ich es bedauern, daß hiedurch, obgleich ohne alle meine Schuld, die Erscheinung der Uebersetzung so sehr verspätet worden ist. Ich bin dem Publicum hierüber Rechenschaft schuldig.

Schon im Jahr 1804 hatte der verstorbene Buchhändler Hr. Frölich den Verlag übernommen. Im nächsten Jahre waren schon dreißig Bogen des ersten Theils abgedruckt, und das Ganze würde unfehlbar

1806 erschienen seyn, wenn nicht der Tod des Verlegers, die verzögerte Auseinandersetzung der Erben, der ausgebrochne Krieg, und die damit verbundene Stockung aller Geschäfte, jede Bemühung, den Druck wieder in Gang zu bringen, vereitelt hätten. Die Fortsetzung ist daher erst jetzt möglich geworden, nachdem die Herren D u n c k e r und H u m b l o t die Handlung als Eigenthümer übernommen haben. Da aber selbst die Uebersetzung vom zweiten Theil im Manuscript größtentheils vollendet ist, so kann das Publicum mit Sicherheit darauf rechnen, daß das Ganze zur nächsten Ostermesse vollendet seyn werde.

Da mir zu meinen schriftstellerischen Arbeiten nur sehr sparsame Nebenstunden verbleiben sind, so hatte ich mich gleich anfänglich, mit dem Herrn Schulrath Bartoldy aus Stettin, den dieses Werk eben so lebhaft als mich selbst interessirte, zur gemeinschaftlichen Bearbeitung verbunden. Er übernahm den zeitraubendsten Theil, die Uebersetzung, und ich, die etwa nöthigen Zusätze und Erläuterungen. Ich fühle mich verpflichtet, noch als einen dritten Mitarbeiter, den trefflichen, für die Wissenschaft und seine Freunde viel zu früh verstorbenen Rose zu nennen, der sich aus reinem Interesse für die Sache der Mühe unterzog, die ganze Uebersetzung des ersten Theils, nebst den von dem Herausgeber hinzugefügten Anmerkungen und Zusätzen, vor dem Druck durchzulesen. Seine

Einsichten haben uns bei mehreren schwierigen Stellen die nützlichsten Dienste geleistet.

Ueber die Wichtigkeit von Berthollet's Werk hat längst das Urtheil aller einsichtsvollen Naturforscher entschieden, und es bedarf daher kaum einer Erwähnung, daß kürzlich das Französische National-Institut dieses Werk an der Spitze derer aufgeführt hat, welche es in diesem wissenschaftlichen Fach des großen zehnjährigen Preises würdig erkennt. Wir würden daher, ohne eine Uebersetzung dieses Werks, eine wesentliche Lücke in unserer chemischen Literatur haben. Vor Berthollet war eigentlich die Chemie nur eine systematisch geordnete Sammlung von Thatsachen, ohne eigentliche Theorie, d. h. ohne eine richtige Kenntniß von den Gesetzen, nach welchen die Naturkräfte bei chemischen Erscheinungen wirksam sind. Denn wenn gleich Bergman's Verwandtschaftslehre manche einzelne richtige und scharfsinnige Ansichten enthielt, so war sie doch, wie Berthollet unwidersprechlich dargethan hat, in ihrem ersten Grundgesetz falsch; so wie auch ihre Unzulänglichkeit zur Erklärung der chemischen Erscheinungen von allen gründlichen Chemikern längst bemerkt und anerkannt war. Berthollet's scharfsinnige Untersuchungen zeigen aber, daß eine vollendete Theorie in diesem Theil der Naturlehre sehr schwierig sey; indem es, jetzt wenigstens, noch nicht möglich ist, alles auf ein oder ein Paar

Grundgesetze zurückzuführen. In der That geben Berthollet's Ansichten über die meisten chemischen Erscheinungen sehr befriedigende Aufklärungen; aber man ist dabei genöthigt, auf alle Umstände, und auf alle mitwirkende Kräfte aufmerksam zu seyn; und die meisten dieser Kräfte (Affinität, Cohäsion, Ausdehnbarkeit, Wärme, Licht, Electricität) sind von solcher Beschaffenheit, daß wir die Gesetze, nach welchen sie bei chemischen Erscheinungen wirken, erst sehr mangelhaft kennen. Ohne Zweifel wird noch manches Jahrzehend, wo nicht Jahrhundert verstreichen, ehe wir die Grundgesetze dieser Kräfte, mit eben der mathematischen Bestimmtheit nach Maas und Zahl werden kennen lernen, als bei den bewegenden Naturkräften. Aber offenbar muß der menschliche Geist den von Berthollet eröffneten Weg verfolgen, wenn er zu einer wahren chemischen Theorie gelangen will: d. h. er muß alle mitwirkende Naturkräfte einzeln, und abgesondert in ihren Wirkungen betrachten, und sich der Gesetze, nach welchen sie wirken, mit absoluter Bestimmtheit zu bemächtigen suchen. Dieser Weg ist lang und mühevoll; aber er ist der einzige, der zum Ziel führt. Zwar zeigen uns in Deutschland die sogenannten Naturphilosophen einen kürzern Weg, „indem sie aus der Idee einer Natur die sämtlichen Erscheinungen derselben, und ihre Gesetze a priori construiren wollen.“ Aber nicht nur die völlig einstimmige

Erfahrung aller Jahrhunderte hat bisher gelehrt, daß
 alle, selbst die scharfsinnigsten Versuche dieser Art
 gescheitert sind, sondern es läßt sich auch die gänzliche
 Unstatthaftigkeit eines solchen Unternehmens aus dem
 Wesen der Sache auf eine sehr einleuchtende Art a
 priori darthun. „So gewiß es nämlich ist, daß uns
 „niemals Erscheinungen in der Natur vorkommen
 „können, welche der folgerechten Entwicklung und
 „Zergliederung einer richtigen Idee von der Natur
 „widersprechen, weil dadurch alle Möglichkeit einer
 „Naturerkenntniß für uns aufgehoben werden würde,
 „eben so unmöglich wird es immer bleiben, aus der
 „Idee der Natur, so wie sie in einem endlichen Ver-
 „stande vorhanden ist, die einzelnen wirklichen Erschei-
 „nungen abzuleiten. Wie eitel ein solches Bemühen
 „seyn und bleiben müsse, sieht man sehr augenschein-
 „lich, wenn man es in andern Fächern versuchen
 „wollte, und selbst in solchen, wo es wegen ihrer nä-
 „hern Verwandtschaft mit dem Menschen, und wegen
 „ihrer Abhängigkeit von demselben ungleich leichter
 „gelingen müßte. So sind z. B. unstreitig alle mensch-
 „liche Sprachen der Idee einer Sprache gemäß gebil-
 „det, weil es sonst unmöglich seyn würde, daß sich
 „Menschen dadurch unter einander verständigen könn-
 „ten; aber wer wird wohl so thöricht seyn, deshalb
 „alle wirklich vorhandene Sprachen, und was in den-
 „selben jemals gesprochen worden ist, a priori con-

„struiren zu wollen? Nothwendig muß jeder Sprach-
 „forscher, der diesen Namen ganz verdienen will, jene
 „Idee sich immer weiter zu zergliedern, und sie in
 „allen Spracherscheinungen wiederzufinden, und diese
 „auf jenes erste Prinzip aller Sprachen zurückzuführen,
 „bemüht seyn, wenn er nicht geistlos Vocabeln ler-
 „nen, und Varianten sammeln will: aber eben so
 „nothwendig ist ihm auch die genaue und mühsame
 „Beachtung und Erforschung der wirklichen Sprachen
 „in allen ihren Erscheinungen, Eigenheiten und Mo-
 „dificationen, wenn er nicht Gefahr laufen will, leere
 „Einbildungen und Grillen für allgemeine Sprachges-
 „etze anzusehen; beide Arten von Bemühungen müssen
 „unzer trennlich vereinigt seyn: die immer fortgesetzte
 „Zergliederung der Idee muß die Beobachtung der
 „wirklichen Erscheinung fruchtbar machen und leiten,
 „damit sie nicht zu leblosem Mechanismus herabsinke,
 „und blind bleibe; die immer fortgesetzte Zergliederung
 „der Erscheinung muß wieder die Idee befruchten,
 „weitere Entwicklungen derselben veranlassen, ihr
 „zur Orientirung dienen, damit sie sich nicht in Hirn-
 „gespinste verliere, und leer bleibe. Nur auf diesem
 „Wege können wir uns dem großen Ziele nähern, nach
 „welchem jeder redliche Freund der Wahrheit strebt,
 „er mag überwiegend zur Speculation, oder zur
 „Beobachtung sich neigen, in jeder realen Erscheinung
 „eine Offenbarung der Vernunft zu schauen, und in

„jedem vernünftigen Gedanken eine Realität zu denken.
 „Einseitigkeit ist auf beiden Wegen gleich gefährlich,
 „theils durch die erfolglos angestregten Kräfte, theils
 „dadurch, daß jedes Extrem, seinen Gegensatz hervor-
 „ruft *).“ Wenn also auch die Schwärmeren solcher
 Naturphilosophen, welche die Natur schaffen wollen,
 ohne sie kennen gelernt zu haben, der wahren Wissen-
 schaft — wenn man diese im ganzen Zusammenhang mit
 der vergangenen, gegenwärtigen und künftigen Ge-
 schichte des menschlichen Geistes betrachtet — schlechter-
 dings keinen Nachtheil bringen kann, (*opinionum
 commenta delet dies, naturae judicia con-
 firmat*): so kann sie doch, wie die Geschichte lehrt, die
 Fortschritte der Wissenschaft verzögern, und, durch
 Scharfsinn blendend, eine Menge guter Köpfe von
 der richtigen Bahn abführen. Wer daher reinen
 Sinn für Wahrheit und Wissenschaft, und deutliche
 Begriffe im Kopfe hat, dessen Pflicht ist es, mit Nach-

*) Das hier, im Vorhergehenden und Folgenden, durch
 Häkchen Ausgezeichnete, ist nicht vom Herausgeber, sondern
 vom Uebersetzer, dessen lichtvoller Darstellung er unbedenklich
 seine eigene aufopfert. Er stimmt in der Ansicht des Gegen-
 standes völlig mit seinem Freunde überein, empfiehlt aber der
 Aufmerksamkeit des Lesers, noch eine sorgfältige Beachtung
 der Fragen: auf welchem Wege wir zu einer Idee der Natur
 gelangen, und wie wir uns von der Richtigkeit und erreichbaren
 Vollständigkeit derselben überzeugen können?

druck gegen diesen Mißbrauch des Scharfsinns zu streiten.

„Die Geschichte aller Zeiten lehrt uns, daß die
 „Naturwissenschaften stets durch solche Männer
 „am meisten gewonnen haben, die, wie Berthol-
 „let, in einer genauern Erforschung der Erscheinun-
 „gen, und in einer tiefern Vergliederung derselben, das
 „sicherste Mittel zu finden glaubten, der erstrebten Ein-
 „heit des Wissens näher zu kommen, indem sie — miß-
 „trauisch gegen jedes Denken, welches nicht durch
 „seine Uebereinstimmung mit der Erfahrung nachweis-
 „sen kann, daß es kein bloßes leeres Dichten sey — auf
 „dem langsam aufwärts führenden Wege vom Beson-
 „dern zum Vielumfassenden, und von diesem zu dem
 „Allumfassenden emporstiegen.“ Es ist daher in ei-
 nem Zeitalter, das an einer überwiegenden Neigung
 zur Speculation kränkelet, und aller Anstrengungen
 der anhaltenden und mühsamen Erforschung und
 Sammlung der einzelnen Erscheinungen sich gern
 überheben möchte, vorzüglich zu wünschen, daß be-
 sonders junge Chemiker, denen Wahrheit und Wissen-
 schaft heilig ist, sich mit Eifer und Beharrlichkeit dem
 Studium der Bertholletschen Schriften unterzie-
 hen, und auf der von ihm eröffneten Bahn weiter vor-
 wärts streben mögen.

Der Herausgeber muß noch bemerken, daß eine
 Bearbeitung dieses Werks für das deutsche Publicum,

nichts weniger als eine leichte Aufgabe war; nicht allein wegen der vielen äußerst feinen Untersuchungen, welche besonders der erste Theil enthält, sondern auch wegen der Eigenthümlichkeiten im Vortrag und Styl des Originals. Die Schwierigkeit wird noch vergrößert, wenn ein Uebersetzer, wie hier geschehen ist, sich das strenge Gesetz vorschreibt, nicht bloß die Gedanken, sondern selbst die eigenthümliche Manier des Originals getreu überzutragen. Finden sich daher noch hin und wieder dunkle Stellen, so wird der wohlwollende Leser ersucht, sie nicht zu rasch auf Rechnung des Uebersetzers oder des Herausgebers zu schreiben. Sehr oft liegt der Grund in der Schwierigkeit der Sache selbst, oft aber auch in der eigenen Darstellungsart des Verfassers. In beiden Fällen war es oft nicht möglich, die Uebersetzung von allen Dunkelheiten zu befreien. Indessen würde es eine durchgeführte Vergleichung der Uebersetzung mit der Urschrift gewiß sichtbar machen, daß Uebersetzer und Herausgeber keinen Fleiß gespart, und in der That eine Menge Dunkelheiten der Urschrift aufgeklärt haben. Aber die Werke eines Berthollet lassen sich nicht wie ein Zeitungsblatt lesen. Wer die Schätze sich aneignen will, welche sie enthalten, der muß sich die Mühe nicht verdrießen lassen, sie wiederholt, und mit beharrlicher Anstrengung, zu studiren. Uebersetzer und Herausgeber scheuen kein Urtheil, als das des flüchtigen Beurtheilers.

Endlich fügt der Herausgeber noch an die Herren Redacteurs gelehrter Journale die Bitte hinzu, von einem so wichtigen Werke doch so bald als möglich Anzeigen durch sachkundige Männer zu veranstalten, und dafür lieber ein halbes Duzend anderer unbedeutender Schriften unangezeigt zu lassen. Für eine Verlagshandlung, welche den guten Willen zeigt, wichtige wissenschaftliche Werke zu befördern, kann es wenig aufmunternd seyn, wenn verglichen Schriften gar nicht, oder spät, oder ohne Fleiß und Sachkenntniß angezeigt werden. Ueberdieses scheint es zu den eigenen Schicksalen des Herausgebers zu gehören, daß seine Schriften entweder gar nicht angezeigt werden, (wie sein 1805 herausgekommenes Lehrbuch der mechanischen Naturlehre, das sehr kompetente Beurtheiler in Paris einer Uebersetzung würdig gefunden haben); oder daß sie in die Hände eines Pfuschers gerathen, (wie seine Schrift über den Sinn der höhern Analysis, in der Leipziger N. L. Z. 1809, Stück 2 und 3). Der Herausgeber wünscht wenigstens, daß Berthollet an diesem seinem Schicksal nicht Theil nehme.

Geschrieben im September 1810.

E. G. Fischer.

Inhalt.

Einleitung	Seite	3
1ster Zusatz des Herausgebers, über den Begriff der Verwandschaft	—	25
2ter Zusatz, über die atonistische und dynamische Ansicht der Naturlehre	—	27

Erster Theil.

Von der chemischen Wirksamkeit im Allgemeinen.

Erster Abschnitt.

Von der chemischen Wirksamkeit fester
und tropfbarer Körper.

1stes Cap. Von der Kraft der Cohäsion	—	35
2tes — Von der Auflösung	—	42
3tes — Von der wechselseitigen Wirksamkeit der in Auflösung befindlichen Substanzen	—	56
4tes — Von der Verbindung	—	69
Zusatz des Herausgebers, über den Begriff der Sättigung	—	78

Zweiter Abschnitt.

Von der Acidität und Alkalität.

1tes Cap.	Von der gegenseitigen Wirksamkeit der Säuren und Alkalien	Seite	81
2tes —	Von der Wirksamkeit einer Säure gegen eine neutrale Verbindung	—	88
3tes —	Von den durch die Säuren oder Alkalien hervorgebrachten Niederschlägen	—	96
4tes —	Von der wechselseitigen Einwirkung neutraler Verbindungen	—	107
5tes —	Von dem comparativen Sättigungsvermögen der Säuren und Alkalien	—	122
Anmerkungen zum zweiten Abschnitt.			
	Anmerkung 1.	—	144
	Anmerkung 2.	—	148

Dritter Abschnitt.

Vom Wärmestoff.

1tes Cap.	Von solchen Wirkungen des Wärmestoffs, die von den Wirkungen der Verbindung unabhängig sind	—	149
2tes —	Von den verschiedenen Zuständen des Wärmestoffs	—	185
3tes —	Von der Wirksamkeit des Lichts und der elektrischen Flüssigkeit	—	202
4tes —	Von dem Wärmestoff, in Rücksicht auf die Verbindungen betrachtet	—	229
Anmerkungen zum dritten Abschnitt.			
	Anmerk. 3.	—	250
	— 4.	—	252
	— 5.	—	255
	— 6.	—	256
	— 7.	—	260

Anmerk. 8.	Seite	261
— 9.	—	263
— 10.	—	266
— 11.	—	269

Vierter Abschnitt.

Ueber die Folgen der Ausdehnung und Verdichtung in den ausdehnbaren Substanzen.

1stes Cap. Von den wesentlichen Eigenschaften ausdehnbarer Flüssigkeiten	—	275
2tes — Von der abgeleiteten Verwandtschaft	—	324
Anmerkungen zum vierten Abschnitt.		
Anmerk. 12.	—	347
Anmerk. des Herausgebers	—	348

Fünfter Abschnitt.

Von den Gränzen der Verbindung.

1stes Cap. Von den Verhältnismengen der Bestand- theile in den Verbindungen	—	349
2tes — Von der Wirksamkeit der Auflösungs- mittel	—	399
3tes — Von der Efflorescenz	—	415
4tes — Von der Fortpflanzung der chemischen Wirksamkeit	—	420
Anmerkungen zum fünften Abschnitt.		
Anmerk. 13.	—	439
— 14.	—	443
Zusatz des Herausgebers	—	461
Anmerk. 15 a.	—	464
Zusatz des Herausgebers	—	473
Anmerk. 15 b. vom Herausgeber	—	480
— 16.	—	481

Sechster Abschnitt.

Von der Wirksamkeit der Atmosphäre:

1stes Cap. Von der Constitution der Atmosphäre	Seite 494
2tes — Von den Bestandtheilen der atmosphärischen Luft	— 528
Anmerkungen zum sechsten Abschnitt.	
Anmerk. 17.	— 544
Schluß des ersten Theils	— 547

Druckfehler und Verbesserungen.

Seite.	Zeile.	statt	lese man
28.	10. v. o.	und Vorstellungs- vermögen	des Vorstellungs- vermögens
30.	10. —	einer	eines
—	19. —	den	der
46.	7. —	anders	verschieden
47.	16. —	viel langsamer (als wenn die übrige Menge der Flüssigkeit nicht vorhanden wäre.)	desto langsamer, je mehr Flüssig- keit vorhanden ist.
49.	2. v. u.	naß	durchnaßt
59.	4. v. o.	mit (mit den schon	mit den (schon
63.	3. v. u.	Anhydrit	Anhydrit
64.	2. —	dies eine	das reine
67.	5. —	Anhydrit	Anhydrit
78.	7. v. o.	abgeleitete	untergeordnete
79.	10. v. u.	alle Niederschläge	alle gesättigte Auflösungen) Niederschläge
80.	6. v. o.	richtige	wichtige
112.	5. —	nicht	leicht
113.	9. v. u.	auch	noch
143.	10. —	Ausdehnbarkeit	Ausdehnbarkeit
153.	13. v. o.	B b z	B b x
179.	18. —	Wassertheilchen	Massentheilchen
187.	5. v. u.	des Wärmestoffs	des freien Wär- mestoffs
195.	4. v. o.	derselben	desselben
213.	7. v. u.	er	es
229.	2. —	des Wassers	das Festwerden des Wassers
232.	19. v. o.	Behältnismenge	Verhältnismenge
255.	4. v. u.	Untersuchung	Uebersetzung
276.	7. —	Diese	Dies

Seite.	Zeile.	statt	lese man
278.	10. v. u.	Kalllauge	Kalilauge
280.	7. —	Klcesäure	Kohlensäure
329.	13. v. o.	schweflichtsaure	schwefelsäure
330.	3. —	oxydirtsaure	oxydirtsalzsaure
337.	4. —	der Zerlegung	dessen, was durch die Zerlegung entsteht.
341.	15. —	Es leidet	Leidet
353.	9. v. u.	denn wenn es in sei- ner Sättigung be- trächtlich vorgeschrit- ten ist, so fängt die Luft wieder an, ihn aufzunehmen,	denn einem sehr gesättigten Wasser wird, umgekehrt, der Aether durch die Luft entzogen,
360.	11. v. u.	Versuche	Ursache
367.	6. v. o.	folgen	folgern
382.	15. —	Ausamkeit	Ausdehnbarkeit
384.	1. v. u.	(in einigen Exemplaren)	
		Bereinigung	Berringerung
394.	9. v. o.	könnte	konnten
416.	16. —	Einwirkung	Einwirkung des Kalks
—	17. —	ste	es
465.	1. v. u.	könnte	könnte

V e r s u c h

einer

chemischen Statik.



E i n l e i t u n g.

Die Kräfte, wodurch die chemischen Erscheinungen entstehen, rühren sämtlich von der gegenseitigen Anziehung zwischen den Grundtheilchen (*molécules*) der Körper her, welcher man den Namen Verwandtschaft gegeben hat, um sie von der astronomischen (allgemeinen) Anziehung zu unterscheiden *).

Wahrscheinlich sind diese beiden Arten von Anziehung nur einerlei Eigenschaft; da aber die astronomische Anziehung sich nur zwischen solchen Massen äußert, die so weit von einander entfernt sind, daß die Gestalt der Grundtheilchen, so wie ihre Zwischenräume, und besondern Eigenschaften, keinen Einfluß dabei haben können; so können ihre stets der Masse und dem umgekehrten Verhältnisse des Quadrats der Entfernung proportionalen Wirkungen strenge der Berechnung unterworfen werden: die Wirkungen der chemischen Anziehung oder der Verwandtschaft hingegen werden durch besondere und oft unbestimmte Umstände dergestalt abgeändert, daß man sie nicht aus einem allgemei-

*) Man vergleiche über den Begriff der Verwandtschaft, meinen Zusatz am Ende dieser Einleitung.

nen Grundsätze ableiten kann, sondern sie nach einander erforschen muß. Nur einige dieser Wirkungen können von allen übrigen Erscheinungen so weit getrennt werden, daß eine genaue Berechnung dabei statt finden kann.

Die Beobachtung allein muß also dazu dienen, die chemischen Eigenschaften der Körper, oder die Verwandtschaften, vermöge deren sie unter gegebenen Umständen wechselseitig auf einander einwirken, auszumachen. Da indessen höchst wahrscheinlich die Verwandtschaft ihrem Ursprunge nach von der allgemeinen Anziehung nicht verschieden ist, so muß sie sich ebenfalls nach denjenigen Gesetzen richten, welche die Mechanik für die von der Wirkung der Masse abhängigen Erscheinungen vestgesetzt hat: und es ist ein sehr natürlicher Gedanke, daß die Grundsätze der chemischen Theorie in dem Maaße, in welchem sie zu mehrerer Allgemeinheit gelangen, immer mehr Uebereinstimmung mit den Grundsätzen der Mechanik zeigen werden; aber nur auf dem Wege der Erfahrung allein können sie diese Höhe erreichen, die man ihnen vorhersagen kann.

Die unmittelbare Wirkung der von einer Substanz geäußerten Verwandtschaft ist stets eine Verbindung; so daß alle durch chemische Thätigkeit hervorgebrachten Wirkungen die Folge von der Bildung irgend einer Verbindung sind.

Jede Substanz, die in eine Verbindung einzugehen strebt, wirkt im Verhältniß ihrer Verwandtschaft und ihrer Menge. Diese Wahrheiten sind das letzte Resultat aller chemischen Beobachtungen. Aber

I. die verschiedenen Bestrebungen zur Verbindung müssen als eben so viele Kräfte angesehen werden,

die sich entweder zu einerlei Resultat vereinigen, oder auch sich zum Theil durch ihren Widerstreit aufheben; so daß man diese Kräfte abgesondert betrachten muß, um zur Erklärung der von ihnen bewirkten Erscheinungen zu gelangen, oder um sie unter einander zu vergleichen.

2. Die chemische Wirksamkeit einer Substanz hängt nicht von der ihren Bestandtheilen eigenthümlichen Verwandtschaft und von der Menge allein ab; sondern zugleich von dem Zustande, worin sich diese Theile befinden, indem entweder ihre Verwandtschaftskraft durch eine eingegangene Verbindung mehr oder weniger unthätig wird, oder indem die Verdünnung oder Verdichtung des Körpers ihre wechselseitige Entfernung ändert: diese Umstände bilden durch ihren wirksamen Einfluß auf die Eigenthümlichkeiten der Elementartheile einer Substanz dasjenige, was ich ihre Constitution (ihren individuellen Zustand) nenne. Um die chemische Wirksamkeit zu zergliedern muß man nicht nur diese, sondern zugleich alle damit in Beziehung stehenden Umstände in Anschlag bringen.

Die Eigenschaften der Körper, welche die Verwandtschaft solchergestalt modificiren, haben noch andre Wirkungen, die von den durch die Verbindung hervorgebrachten unabhängig sind, und den Gegenstand für die verschiedenen Theile der Physik ausmachen. Es giebt sogar mehrere Erscheinungen, welche, obgleich ganz oder zum Theil durch die Verwandtschaft hervorgebracht, doch aus einem andern Gesichtspunkte betrachtet werden müssen, weil entweder die Verwandtschaft nur in sehr geringem Maasse dabei mitwirkt, oder weil die Erfahrung noch nicht hinreichend gewesen ist, um die besondern Verwandtschaften, wovon sie

herrühren, zu bestimmen. Man bezeichnet alle diejenigen Eigenschaften als physische, die sich nicht unmittelbar von der Verwandtschaft ableiten zu lassen scheinen.

Hieraus folgt, daß zwischen den physischen und chemischen Eigenschaften oft eine Beziehung statt finden muß; daß man oft zu beiden seine Zuflucht zu nehmen hat, um eine Erscheinung zu erklären, wobei sie vereint wirken können, und daß es rathsam ist, die verschiedenen Wissenschaften, aus denen die Physik besteht, aufs genaueste mit einander zu verbinden, damit sie sich wechselseitig aufklären können *).

Die Grundsätze, welche sich aus den von allen Seiten beachteten Thatfachen ableiten lassen, nebst der Erklärung der chemischen Erscheinungen, die auf ihren Beziehungen gegen alle dabei mitwirkenden Eigenthümlichkeiten beruht,

*) Die ganze individuelle Constitution eines Körpers hängt unstreitig von den in seinen Grundstoffen wirkenden Kräften ab. Von ihnen hängt es ab, ob der Körper fest, oder tropfbar, oder luftförmig ist, ob er mehr oder minder dicht, ob er den Einwirkungen der Wärme, des Lichts, der Electricität, des Magnetismus mehr oder minder empfänglich ist; kurz, nicht bloß sein chemisches Verhalten, sondern auch alle die Eigenschaften, die man physische nennt, und die in den verschiedenen Abschnitten der mechanischen Naturlehre näher betrachtet werden, sind ein Resultat von der Wirksamkeit jener Grundkräfte. Diese physischen Eigenschaften haben aber selbst wieder einen wichtigen Einfluß auf die chemischen Erscheinungen der Körper. Der Chemiker muß daher oft die ganze Physik zu Hülfe nehmen, um sich vollständige Rechenschaft über manche Erscheinungen zu geben.

machen zusammen die Theorie aus, die man in allgemeine und in besondere Theorie eintheilen muß.

Es giebt Wissenschaften, die einen gewissen Grad von Vollkommenheit ohne Beihülfe irgend einer Theorie, bloß vermittelt einer willkürlichen Ordnung erreichen können, in welcher man die Beobachtungen solcher Thatsachen, womit sie sich vorzüglich beschäftigen, neben einandert stellt; aber nicht so verhält es sich mit der Chemie, in welcher die Beobachtungen fast immer aus dem Versuche selbst entstehen müssen, und in welcher die Erscheinungen aus der künstlichen Vereinigung der sie hervorbringenden Umstände entspringen. Um Versuche anzustellen, muß man einen Zweck haben, durch eine Hypothese geleitet werden: und um aus seinen Beobachtungen einigen Vortheil zu ziehen, muß man sie nach gewissen Beziehungen unter einander vergleichen, und wenigstens einige von den nothwendigen Umständen bestimmen, aus welchen jede beobachtete Erscheinung entsprungen ist, damit man sie wieder hervorbringen könne. Daher sind mehr oder weniger falsche Voraussetzungen, und selbst manche jetzt lächerliche Hirngespinnste, die aber zu den mühsamsten Arbeiten führten, beim ersten Ursprunge der Chemie nothwendig gewesen: durch sie sind die Thatsachen vervielfältigt, eine Menge von Eigenschaften ausfindig gemacht, und mehrere Künste vervollkommnet worden.

Bei dem allen aber schwoll die Chemie bloß zu einer Masse von unvollständigen Thatsachen und von besonderen Theorieen, die unter einander keine Verbindung hatten, die wie die Sprünge der Einbildungskraft auf einander folgten, und die in gar keiner Beziehung auf die allge-

meinen Gesetze standen; aufgeblasen, und von allen übrigen Wissenschaften getrennt, entfernte sie sich immer mehr von dem Charakter ächter Wissenschaften, je mehr sie sich erweiterte.

Nur erst, seitdem man die Verwandtschaft für die Ursache aller Verbindungen anerkannt hat, konnte die Chemie als eine Wissenschaft angesehen werden, welche wenigstens anfang allgemeine Gesetze zu haben. Von dieser Zeit an hat man darnach gestrebt, die Reihe von Verbindungen, welche verschiedene Elemente bilden können, in eine regelmäßige Ordnung zu bringen, und die in diese Verbindungen eingehenden Verhältnismengen zu bestimmen.

Bergmann erweiterte die Anwendung dieses ersten Gesetzes gar sehr; er machte die meisten Ursachen bemerkbar, welche seine Wirkungen verstecken oder abändern konnten: er gründete auf dasselbe die Methoden der verschiedenen chemischen Analysen, die er zu einem bis dahin unbekannten Grade der Genauigkeit brachte.

Eine große Anzahl von Erscheinungen hängt indessen von der Verbindung mit Sauerstoff ab, einem Stoffe, dessen Verwandtschaften die allerwirksamsten zu seyn scheinen. Und doch war dessen Daseyn noch nicht einmal bekannt: man mußte seine Wirksamkeit durch Hypothesen ersetzen. Kaum hatte Priestley *) diesen Stoff, der eine so wich-

*) Der Name eines Mannes, der bei sehr dürftigen Hülfsmitteln die wichtigsten Entdeckungen in der Naturlehre machte, ist zu ehrwürdig, als daß man irgend eines seiner Verdienste in Vergessenheit dürfte kommen lassen. Scheele entdeckte das Daseyn des Sauerstoffs zu gleicher Zeit mit Priestley; er, bei Destil-

tige Rolle spielt, entdeckt, so bestimmte Lavoisier seine Verbindungen, und brachte die zahlreichen von ihm abhängigen Wirkungen auf diese ihre wahre Ursache zurück. Durch das helle Licht, welches seine unsterblichen Entdeckungen nicht allein über die davon abhängigen Erscheinungen, sondern zugleich über die Wirksamkeit mehrerer anderer, um eben diese Zeit entdeckten Gas-Arten verbreiteten, verdiente die von ihm veranlaßte Revolution die Ehre, für eine allgemeine und neue Theorie angesehen zu werden.

Die genaue Betrachtung einer in Ansehung des Einflusses auf die Resultate der Verwandtschaft nicht minder wichtigen Ursache, nämlich der Wirksamkeit der Wärme, war zur Einsicht in die meisten Erscheinungen eben so nothwendig. Black *) entdeckte die Haupteigenschaften der Wärme: mehrere Naturforscher nach ihm hatten sich mit denselben beschäftigt; aber sie wurden in einer gelehrten Denkschrift von Laplace und Lavoisier unter richtig bestimmte Gesetze gebracht **).

lation der Salpetersäure; Priestley bei Destillation des Salpeters. Scheele kannte die wesentlichsten Eigenschaften dieses Stoffs, und nannte ihn Feuerluft. Man sehe dessen chemische Schriften, übersetzt von Hermbstädt. F.

*) Man sehe die Geschichte der hlerher gehörigen Entdeckungen in Gehlens phys. Wörterbuch, Th. IV. S. 568, f. im Art. Wärme. F.

**) Man sehe die Mémoires der Pariser Akad. von 1780; desgl. die Uebers. von Lavoisiers Schriften, Greifswalde, 1785; desgl. Lavoisier Syst. d. ant. Chemie, übersetzt von Hermbstädt, F.

Man sieht also, daß die Chemie in unsern Tagen die Kenntniß von den schaffenden Ursachen gewonnen hat, die eine jede chemische Thätigkeit begleiten, und die Quelle aller davon hervorgebrachten Erscheinungen sind: diese Wissenschaft hat daher auf Grundsätze gebauet werden können, durch deren Anwendung alle Kenntnisse, die sie umfaßt, schnelle Fortschritte gemacht haben.

Da die besondern Theorieen ihre Sätze auf gewisse Thatsachen, oder auf einige Classen von Erscheinungen einschränken; so können sie oft in einer bloßen strengen Anwendung wohl ausgemachter Eigenschaften bestehen, und gleichsam der eingeschränkte Ausdruck der Erfahrung seyn, bis die Fortschritte der Wissenschaft ihnen eine größere Ausdehnung geben: sie können folglich zu der völligen Gewißheit gebracht werden, welche den auf das Zeugniß unserer Sinne gegründeten Kenntnissen zukommen kann; dies gilt besonders in Ansehung der Bestimmung der Bestandtheile zusammengesetzter Substanzen, und in Ansehung der Methoden, durch welche man zu dieser Bestimmung gelangt.

Nicht so verhält es sich mit jener Theorie, welche die Betrachtung aller besondern Theorieen umfaßt, und welche zu entwickeln sucht, was die chemischen Eigenschaften aller Körper Gemeinschaftliches haben, und was von der eigenthümlichen Beschaffenheit eines jeden herrühren kann: beschäftigt, über alle Gegenstände Licht zu verbreiten, alle Methoden zu vervollkommen, die Resultate zum Behuf der Vergleichung zu sammeln, strebt sie darnach, die ganze Kraft jeder Ursache, und die sämtlichen, bei jeder Erscheinung möglichen Ursachen zu durchschauen: ihr Blick

erstreckt sich über die Gränzen der Beobachtung hinaus: sie vergleicht nicht bloß Erscheinungen, deren Ursachen deutlich angegeben werden können; sondern sie weist die Verbindung nach, die zwischen schon erworbenen Kenntnissen, und zwischen solchen, wonach man noch streben muß, stattfinden kann: wenn sie eine gewisse Anzahl von Thatsachen ohne Erklärung läßt, aus welchen sie noch keine Folgerung gewahr wird, weil sie entweder durch genauere oder besser eingerichtete Versuche weiter aufgeklärt werden müssen, oder von einer zu zahlreichen Zusammenwirkung verschiedener Eigenschaften abhängen; so faßt sie dieselben sogleich wieder auf, so bald sich ein Lichtstrahl zeigt, dem sie nachgehen kann.

Diese Theorie beruht nothwendig theils auf völlig ausgemachten Wahrheiten, theils auf mehr oder minder gegründeten Muthmaßungen: durch die Anwendung der Grundsätze, zu welchen sie sich erhebt, giebt sie mehr oder weniger vollständige, mehr oder weniger gewisse Erklärungen über die verschiedenen Erscheinungen: sie vervollkommnet und erweitert sich durch die Fortschritte der Beobachtung und durch ihre Verbindung mit den übrigen Wissenschaften.

So bald man die allgemeinen Eigenschaften anerkannt hatte, auf welchen alle Wirkungen der chemischen Thätigkeit beruhen, eilte man, die Bedingungen der Verwandtschaft, die für alle Erklärungen auszureichen schienen, als sichere und bestimmte Gesetze festzustellen; und wechselseitig leitete man von diesen Gesetzen alle Erklärungen ab: in der Ausdehnung, welche die Wissenschaft hiedurch erlangte, sah man vorzüglich ihren Fortschritt.

Ueberzeugt, daß die in der Chemie angenommenen Grundsätze, nebst den unmittelbaren Folgerungen, die man, um sie wieder als abgeleitete Grundsätze benutzen zu können, aus jenen zieht, noch nicht als unerschütterlich gelten konnten, habe ich dieselben einer neuen Prüfung unterworfen, und ich habe schon in meinen Untersuchungen über die Gesetze der Verwandtschaft die Beobachtungen angegeben, durch welche ich zu dem Glauben veranlaßt bin, daß man sich bisher eine nicht ganz richtige Vorstellung von den Wirkungen dieser Kraft gemacht hatte.

Der Zweck des gegenwärtigen Versuches besteht darin, meine ersten Bemerkungen auf alle Ursachen auszu dehnen, welche die Resultate der chemischen Wirksamkeit, das heißt des Erzeugnisses aus der Verwandtschaft und der Menge, abändern können. Ich werde also untersuchen, wie die chemischen Eigenschaften der Körper, zuerst unter sich selbst verglichen, und nachher in den verschiedenen Substanzen betrachtet, wechselseitig von einander abhängen; was für Kräfte aus ihrer Thätigkeit bei den dadurch hervorgebrachten Wirkungen entspringen, und welche unter diesen Kräften zu jenen Wirkungen beitragen oder ihnen entgegen sind.

Der Versuch zerfällt in zwei Theile. Im ersten betrachte ich alle Elemente der chemischen Wirksamkeit, und im zweiten diejenigen Substanzen, welche dieselbe ausüben und am meisten zu den chemischen Erscheinungen beitragen, indem ich sie nach ihren Beschaffenheiten, oder nach den zwischen ihren Verwandtschaften befindlichen Beziehungen eintheile.

Die erste Wirkung der Verwandtschaft, worauf ich die Aufmerksamkeit richte, ist diejenige, welche durch den Zu-

sammenhang der Bestandtheile eines Körpers hervorgebracht wird: die Wirkung der gegenseitigen Verwandtschaft dieser Theile bezeichne ich mit dem Namen der Kraft des Zusammenhangs (Cohäsionskraft), und diese Kraft wirkt allen Kräften entgegen, durch welche die Theile, deren Vereinigung sie zu erhalten sucht, zu Bestandtheilen anderer Verbindungen gemacht werden sollen.

Alle Verwandtschaften, deren Wirksamkeit den Erfolg des Zusammenhangs zu vermindern strebt, müssen als eine demselben entgegengesetzte Kraft betrachtet werden, deren letztes Ziel die Auflösung ist. Wenn also eine tropfbare Flüssigkeit auf einen festen *) Körper wirkt, so kann ihre Auflösungskraft seine Schmelzung (Tropfbarwerdung) bewirken, wosfern sie stärker ist, als die Kraft seines Zusammenhangs: allein in einigen Fällen erfolgt diese Wirkung sogleich; in andern hingegen muß der Zusammenhang erst durch einen Anfang von neuer Verbindung geschwächt werden: es giebt Umstände, wo die tropfbare Flüssigkeit bloß auf die Oberfläche des Festen wirken und sie feucht machen kann; zuweilen endlich kann das Feste auch nicht einmal befeuchtet werden, wenn nämlich seine Verwandtschaft zum Tropfbaren in ihren Wirkungen nicht die gegenseitige Verwandtschaft zwischen den Theilen des festen überwiegt. Beide Kräfte (Auflösungskraft und Cohäsionskraft) bringen also nach jedem zwischen ihnen eintretenden Verhältnisse

*) Für Sprachforscher, denen fest lieber als vest wäre, bemerke ich, daß dieses unäureich die ältere Schreibart ist, und daß ich sie abzuändern, gar keinen, wohl aber in der Aehnlichkeit mit Fest einigen Grund sehe, sie beizubehalten. B.

andere Resultate hervor, die man von einander unterscheiden, aber nicht mit einigen Physikern zweien Verwandtschaften zuschreiben muß, deren eine als chemisch, und die andere als von physischen Gesetzen herrührend, anzusehen wäre.

Die Wirkungen der Kraft des Zusammenhangs haben der Aufmerksamkeit der Chemiker nicht entgehen können; aber sie haben sie bloß als eine Eigenschaft des eigentlich festen Körpers angesehen, und sie mit dem Aufhören der Beständigkeit aufgehoben geglaubt; indessen können ihre Wirkungen sehr wohl nicht mehr merklich seyn, ohne daß sie darum zu wirken aufhöre, so wie es mit allen im gebundenen Zustande befindlichen physischen Kräften der Fall ist: hierin liegt eine Hauptursache des Unterschiedes zwischen meinen und zwischen den bisherigen Erklärungen, bei welchen man diese Betrachtung außer Acht ließ.

Die wechselseitige Wirksamkeit, welche die Theile einer Substanz zu vereinigen strebt, kann durch eine auflösende Kraft überwältigt werden, und ihre Energie verringert sich in dem Maße, wie die Menge des Auflösungsmittels wächst, oder wie seine Wirksamkeit durch die Wärme unterstützt wird: im Gegentheil wächst jene Energie, wenn die angeführten Umstände schwächer werden, und sie bringt endlich die ihrem Uebergewicht zukommenden Erfolge hervor; daher alle Scheidungen und Niederschläge, die in einer tropfbaren Flüssigkeit vorkommen und von der Bildung eines festen Körpers herrühren.

Die Krystallisation ist eine von den merkwürdigen Folgen der Kraft des Zusammenhangs: die krystallisirenden Theile nehmen eine symmetrische Stellung, die durch die

wechselseitige Wirksamkeit der kleinen, durch ihre Zusammenhangskraft von dem tropfbaren ausgeschiedenen festen Körper bestimmt wird; und von dieser Stellung hängen die Beschaffenheiten manches festen Körpers ab, daß er leichter nach der einen, als nach der andern Richtung zerreißt, daß er mehr oder weniger zerbrechlich, mehr oder minder elastisch, mehr oder weniger dehnbar ist.

Die verschiedene Auflöslichkeit der Salze, welche von dem Verhältniß ihrer Cohäsionskraft gegen die Wirksamkeit des tropfbaren Auflösungsmittels herrührt, ist nicht bloß die Ursache ihrer Krystallisation, sondern auch ihrer allmählichen Scheidung vermittelt des Abdunstens: sie ist nicht bloß der Wirkung des Auflösungsmittels, sondern auch ihrer wechselseitigen Einwirkung entgegengesetzt; denn während sich verschiedene Salze in einer Auflösung befinden, bilden sie nur eine einzige Flüssigkeit, worin sich alle besondern Wirksamkeiten das Gleichgewicht halten, bis die Cohäsionskraft Stärke genug erlangt hat, um die weniger auflösblichen zum festen Zustande zu bringen.

Weil der unmittelbare Erfolg jeder chemischen Wirksamkeit eine Verbindung ist; so ist auch die Auflösung selbst nur eine Verbindung nach ihrem Verhältnisse gegen die Cohäsionskraft betrachtet: nun bemerkt man in jeder Verbindung, daß die Wirksamkeit jeder Substanz mit der Menge, die sich im Wirkungskreise befinden kann, im Verhältnisse steht: eine unmittelbare Folge dieses Gesetzes ist, daß die Wirksamkeit einer Substanz im Verhältnisse der Sättigung, wozu sie gelangt, sich vermindert.

Unter den Verwandtschaften einer Substanz ist eine zuweilen die herrschende, und prägt ihren Charakter den

unterscheidenden Eigenschaften derselben auf: diese kraftvollen Verwandtschaften dienen dazu, die Substanzen in einem System der Chemie in Klassen abzutheilen, und sind die Quelle der meisten chemischen Erscheinungen.

Alle von dieser herrschenden Verwandtschaft abgeleiteten Eigenschaften werden mit derselben zugleich gebunden, und kommen mit ihr wieder zum Vorschein: die Verbindung erhält neue, die mit den durch die Sättigung verschwundenen in keinem Verhältnisse stehen. Sie sind vielmehr eine Folge von den Veränderungen, die durch die Verdichtung oder Verdünnung der Bestandtheile der Verbindung hervorgebracht werden; denn die wechselseitige Einwirkung der Grundtheilchen einer Verbindung entspricht der Verdichtung oder Verdünnung, wodurch dieselben einander genähert oder von einander entfernt gehalten werden: daher haben die im Zustande der Verbindung befindlichen Salze *) eine besondere Auflöslichkeit und Krystallisation.

Wenn die mit einer herrschenden Verwandtschaft begabten Substanzen in eine Verbindung eingehen, die der Wirksamkeit dieser Verwandtschaft keinen Eintrag thut **), so
neh-

*) Wer, wie mehrere Neuere, ich weiß nicht, ob mit genügenden Gründen thun, die Säuren und Alkalien nicht mehr zu den Salzen rechnen will, müßte sagen: daher haben die Salze, weil sie sich im Zustande einer Verbindung befinden &c. J.

**) Im Original steht: qui est étrangère à l'action de cette affinité. Ich glaube durch die etwas freie Uebersetzung den Sinn deutlicher ausgedrückt zu haben, als es durch eine wörtliche Uebersetzung möglich gewesen wäre. Das Beispiel, welches der Ver-

nehmen sie alle Eigenschaften dahin mit, die davon abhängen, und die nur nach der Constitution die sie erlangt haben, und nach dem Grade der erreichten Sättigung abändert werden: daher behält eine Mischung von zusammengeschmolzenen Metallen die metallischen Eigenschaften, diejenigen aber, welche von der wechselseitigen Einwirkung der Grundtheilchen herrühren, sowohl einfache als zusammengesetzte, wie die Cohäsionskraft, die Schmelzbarkeit, erleiden, so wie das specifische Gewicht, eine Abänderung, die bloß durch die neue Entfernung der Grundtheilchen von einander, bei ihrer durch die Verbindung erlangten Constitution, hervorgebracht wird.

Eine herrschende und kraftvolle Verwandtschaft in einer Substanz, setzt eine gewisse auf sie Bezug habende Anlage in einer andern voraus, deren charakteristische Eigenschaften deswegen als Antagonisten der ihrigen angesehen werden müssen, weil sie dieselben bei der Sättigung aufheben.

Die Säuren und Alkalien zeigen im höchsten Grade diese widerstreitenden Eigenschaften, welche die Hauptquelle der chemischen Erscheinungen sind; ihre wechselseitige Einwirkung verdient also eine ganz besondere Aufmerksamkeit.

Ich betrachte daher als eine allgemeine Eigenschaft der Säuren und Alkalien diese ihre beziehungsmaßige Eigenthümlichkeit, einander wechselseitig zu sättigen, unabhängig von ihren besondern Beschaffenheiten, und von den Ei-

Verfasser in den folgenden Zeilen anführt, ist der beste Commentar der Stelle.

F.

genschaften, die von den Bestandtheilen aller einzelnen unter ihnen herrühren.

Da diese wechselseitige Sättigung zwischen Säuren und Alkalien eine unmittelbare Wirkung ihrer wechselseitigen Verwandtschaft ist; so muß sie als das Maasß ihrer Verwandtschaft angesehen werden, wenn man die respectiven zur Hervorbringung dieser Wirkung nöthigen Mengen in Betracht zieht. Hieraus folgt, daß die Verwandtschaften der Säuren gegen die Alkalien, oder der Alkalien gegen die Säuren, ihrer Sättigungsfähigkeit proportional sind. Ich behaupte deshalb, daß bei der Einwirkung mehrerer Säuren auf eine alkalische Grundlage, keinesweges die Wirksamkeit der einen Säure die Wirksamkeiten der übrigen so überwiegt, daß jene in eine einfache Verbindung mit dem Alkali treten kann; sondern jede Säure erhält bei der Einwirkung ihren Antheil, der durch ihre Sättigungsfähigkeit und durch ihre Menge bestimmt wird. Ich bezeichne dieses zusammengesetzte Verhältniß durch die Benennung chemisches Moment *), und ich sage also:

*) Beim Verfasser heisst das Maasß, nach welchem er die chemische Wirksamkeit eines Körpers bestimmt, oder das Product aus der Menge in die Verwandtschaftskraft desselben, die chemische Masse; aber der Ausdruck scheint unbequem, weil hier Masse in einem ungewöhnlichen Sinn genommen werden muß. Beim Worte Moment hingegen sind wir gewohnt, das Product der Masse in einer andern Factur (z. B. beim statischen Moment in die Entfernung vom Ruhepunkt, beim mechanischen in die Geschwindigkeit der Bewegung) zu denken: es wäre also völlig der Analogie gemäß, unter chemischem Moment das Product aus der Masse in die Thätigkeit der Verwandtschaft zu verstehen, und ich habe daher geglaubt, durch die Einführung dieses

jede von den Säuren, welche zugleich auf eine alkalische Grundlage wirken, wirkt im Verhältniß ihres Moments. Um diese Momente zu bestimmen, vergleiche ich die Sättigungsfähigkeiten sowohl aller Säuren gegen eine Grundlage, als aller Grundlagen gegen eine Säure.

Um die Verbindungen zu erklären, die sich beim Zusammenwirken zweier Säuren gegen eine Grundlage, und bei der Wirksamkeit zweier Säuren und zweier Grundlagen bilden, hat man eine Wahlverwandschaft angenommen, nach welcher stufenweise eine Substanz lieber als eine andere in eine Verbindung aufgenommen wird, und vermöge deren, bei der wechselseitigen Einwirkung von vier Substanzen, zwei sich isolirende Verbindungen zu Stande kommen.

Diese Voraussetzung läßt sich mit dem allgemeinen Gesetze der Verbindungen nicht vereinigen; aber die Betrachtung, daß sich die allgemeine Verwandschaft in zwei ganz verschiedenen Wirkungen äußert, so daß sie vermöge der einen die Verbindungen heterogener Stoffe hervorbringt, und vermöge der andern, der Grund des Zusammenhalts der gleichartigen Theile ist, scheint mir zur Erklärung aller der Thatsachen hinreichend zu seyn, die man sonst der Wahlverwandschaft und der Einwirkung doppelter Verwandschaften zuschreibt.

Das allgemeine Gesetz, dem die chemische Wirksamkeit unterworfen ist: daß die Substanzen diese im Verhält-

Ausdrucks die Verständlichkeit des Bertholletschen Hauptgrundsatzes zu befördern. B.

Ich unterschreibe dieses Urtheil meines Freundes. F.

niß ihrer Verwandtschaftskraft und ihrer Menge zeigen, wird in den davon abhängigen Erfolgen nicht bloß durch die Cohäsionskraft modificirt, sondern auch durch die ausdehnende Kraft des Wärmestoffs oder der Ursache der Wärme, welche das Princip der Ausdehnbarkeit ist.

Da der Wärmestoff auf alle Substanzen bei ihrer Wirksamkeit Einfluß hat, und folglich zu allen chemischen Erscheinungen das seinige beiträgt; so ist es von Wichtigkeit, seine allgemeinen Eigenschaften nebst den Wirkungen, die er unter verschiedenen Umständen hervorbringen kann, zu bestimmen. In dieser Rücksicht werde ich die dahin gehörigen Grundlehren genauer abhandeln, als es zu meinem vorgesezten Zwecke nöthig scheinen mag.

Auß dem Verhältnisse zwischen der wechselseitigen Einwirkung, womit die Grundtheilchen eines einfachen oder zusammengesetzten Körpers nach ihrer Vereinigung streben, und zwischen der ausdehnenden Kraft, welche der Wärmestoff gegen sie äußert, entspringt die Anlage jedes Körpers zum festen, zum tropfbaren oder zum ausdehnbaren Aggregatzustande *): die Wirkung des Wärmestoffs kann nach

*) Ich wage es, für den Aggregatzustand der Luftarten und Dämpfe den neuen Ausdruck „ausdehnbar“ zu prägen, weil jeder Physiker einräumen wird, daß es uns an einem schicklichen Worte dafür mangelt. „Elastisch“ heißt ein Körper, in wie fern er das Bestreben äußert seine vorige Gestalt wieder anzunehmen, sobald die Gewalt aufhört, welche sie verändert hat: ein elastischer Körper muß also eine bestimmte Gestalt gehabt haben, er muß fest gewesen seyn; „ausdehnbar“ sind Körper in jedem Aggregatzustande: beide Ausdrücke sind also gleich unpassend. Dämpfe und Luftarten streben nicht nach einer bestimmten Gestalt, sondern sie dehnen sich nach allen Rich-

den Umständen die Verbindung dieses Körpers mit andern befördern, oder ihr zuwider seyn. Wenn der Wärmestoff den ausdehn samen Aggregatzustand hervorbringt; so muß man das daraus entstehende Gas als ein Erzeugniß der Verbindung, welche er eingeht, und die Ausdehn samkeit als eine der Bestigkeit oder den tropfbaren Verbindungen entgegengesetzte Kraft betrachten: aber man muß auf die Ausdehn samkeit anwenden, was ich über die Bestigkeit bemerkt habe: sie wirkt schon früher, als in dem Augenblicke, wo sie wirklich zu Stande kommt.

Das Bestreben des Wärmestoffs, die Entfernung der Grundtheilchen von einander zu vergrößern, würde den Verbindungen der Substanzen immer entgegengesetzt seyn, wenn er nicht oft eine größere Wirkung, als jene erste, dadurch hervorbrächte, daß er die Bestigkeit, die ein anderes Hinderniß der Verbindung ist, vermindert, oder die Ausdehn samkeit, wodurch die Wirksamkeit der Gasarten unterstützt wird, erhöht: er begünstigt also die Verbindungen einiger Substanzen, und ist andern nach ihren Anlagen zuwider. Man muß diese Wirkungen nicht mit den Wirkungen der wechselseitigen Verwandtschaft der Substanzen verwechseln.

Die ausdehn samen Flüssigkeiten befinden sich in einem nachtheiligen Verhältnisse gegen die übrigen Substanzen bei

tungen so weit aus, bis sie durch stärkere Gegenkräfte, z. B. Druck oder Anziehung, darin beschränkt werden. Was sich aber leicht und gern ausdehnt, kann füglich ausdehn sam heißen; wenigstens hat sam in enthalt sam, furchtsam, regsam eben dieselbe Bedeutung. B.

ihrer Einwirkung auf dieselben; denn sie können nur eine sehr geringe Masse in den Wirkungsraum bringen.

Bei der wechselseitigen Einwirkung der Gasarten auf einander, sind die Erfolge sehr verschieden nach der Stärke der Verwandtschaftskraft: ist dieselbe schwach; so beschränkt sie sich auf eine Auflösung, worin die respectiven Räume und die Eigenschaften unverändert bleiben: ist sie stark; so erleiden die Räume eine große Verminderung, und es bilden sich Verbindungen mit neuen Eigenschaften; man muß aber die Eigenschaften nicht aus der Acht lassen, durch welche sich die beharrlichen Gasarten von den Dämpfen unterscheiden, die nur unter gewissen Umständen die Gasgestalt annehmen.

Alle diese Erfolge ändern sich nach den durch Wechsel in der Temperatur bewirkten Veränderungen des Umfangs, die hier viel beträchtlicher, als bei tropfbaren und festen Körpern sind. Es ist daher von Wichtigkeit, sorgfältig die Gesetze zu bestimmen, nach welchen sich die Ausdehnung der ausdehnbaren Flüssigkeiten richtet, und unter diesem Gesichtspunkte die beharrlichen wieder mit denen zu vergleichen, welche die Gasgestalt nur durch die Einwirkung jener, oder durch Erhöhungen der Temperatur, annehmen.

Die von Natur ausdehnbaren Substanzen können durch Verbindung zum tropfbaren oder festen Zustande gebracht werden: alsdann erlangen sie durch ihre Verdichtung neue Eigenschaften. Man muß die chemische Wirksamkeit, die sie in diesem Zustande zu äußern vermögen, und die Kraft unterscheiden, die sie alsdann erlangt haben, und die sie ihrer Verbindung mittheilen können, indem man die Verwandtschaft der Verbindung als eine aus den Ele-

mentarverwandtschaften entspringende Kraft betrachtet, welche sichtbar werden, wenn die Verbindung aufhört, oder welche andere daraus entspringende Verwandtschaften veranlassen, wenn sich der Zustand der Verbindung abändert.

Alle Erscheinungen der Natur gehen in der Atmosphäre vor, welche oft durch ihren Druck, ihre Temperatur, oder die Verbindung ihrer Bestandtheile, zu ihrem Entstehen beiträgt: man muß also von den Eigenschaften der Atmosphäre unter diesen dreierlei Gesichtspunkten eine genaue Kenntniß besitzen.

Das Resultat der verschiedenen bei der chemischen Wirksamkeit eintretenden Ursachen ist zuweilen eine Verbindung, deren Verhältnisse fest bestimmt sind; zuweilen hingegen sind die Verhältnisse der sich erzeugenden Verbindungen nicht bestimmt, und sind verschieden nach den Umständen, unter welchen sie hervorgebracht werden. Im ersten Fall ist zur Veränderung der Verhältnisse eine Anhäufung von Kräften nöthig, welche denen gleich kommen muß, die ihren Verbindungszustand zu behaupten streben: nach der Aufhebung dieses Hindernisses fährt die chemische Wirksamkeit fort, ihren Erfolg im Verhältniß mit der Stärke der Verwandtschaften und mit der Menge von Substanzen, welche dieselbe äußern, hervorzubringen. Ich habe mich bemüht, die Bedingungen zu bestimmen, welche auf diese Weise die Verhältnisse in einigen Verbindungen beschränken, und in dem Fortgange der chemischen Wirksamkeit eine Unterbrechung hervorzubringen scheinen.

Noch giebt es bei der chemischen Wirksamkeit einen Umstand, den man in Betracht ziehen muß, und aus welchem sich mehrere Erfolge derselben erklären lassen: näm-

lich der Zeitraum, während dessen sie vorgeht, und der nach den Substanzen und andern Bedingungen sehr veränderlich ist. Aus diesem Gesichtspunkte untersuche ich die Fortpflanzung der chemischen Wirksamkeit.

Nachdem ich auf diese Art alle bekannten Elemente der chemischen Wirksamkeit durchlaufen bin, gehe ich zu dem zweiten Theil über, der dazu bestimmt ist, die Anlagen solcher Substanzen zu betrachten, die wegen ihrer chemischen Wirksamkeit am merkwürdigsten, und nach ihrem unterscheidenden Character, oder nach ihrer herrschenden Verwandtschaft, geordnet sind. Ich bemühe mich, aus ihren Eigenthümlichkeiten die Eigenschaften der von ihnen gebildeten Verbindungen, nach ihrem jedesmaligen Zustande in denselben, herzuleiten, und den Grund der Erscheinungen aufzufinden, bei denen sie mitwirken.

Aus diesem Gesichtspunkte untersuche ich die Eigenschaften der verbrennlichen Körper, die Eigenschaften ihrer gegenseitigen Verbindungen, ferner der zusammengesetzten Säuren und der nach den Verhältnissen ihrer Elemente davon abgeleiteten verschiedenen Verbindungen, so wie die Eigenschaften der Alkalien, der Erden, und endlich der metallischen Substanzen.

Die Substanzen aus dem Pflanzen- und Thierreiche sind höchst verwickelt, nicht sowohl wegen der Anzahl der zu ihrer Zusammensetzung gehörigen Elemente, als wegen der daraus hervorgehenden Körper, deren jeder vermöge einer aus den sämtlichen Bestandtheilen entspringenden Kraft thätig ist: sie sind so unstät und so veränderlich, daß es große Schwierigkeiten hat, über die Ursachen der Erscheinungen, welche ihnen ihren Ursprung verdanken, zu

einer genauen Einsicht zu gelangen: bei ihrer Betrachtung muß man die höchste Behutsamkeit anwenden: ich werde nur dasjenige anführen, was mir am sichersten ausgemacht scheint, oder dasjenige, was man am wahrscheinlichsten über die Erscheinungen dieser Art, welche der Chemie zugänglich geworden sind, muthmaßen kann.

Man wird in den Untersuchungen, worauf ich mich einlasse, große Ungleichheit finden: ich werde über einige Gegenstände, die zwar wichtig sind, aber dem Chemiker keine Ungewißheiten darbieten, schnell hinweggehen, und mich mit vieler Genauigkeit bei kleinen Umständen anderer aufhalten, die von geringerem Interesse sind, aber mir neuer Aufklärungen zu bedürfen scheinen.

Erster Zusatz.

Ueber den Begriff der Verwandtschaft.

Der Begriff der Verwandtschaft ist für die Theorie aller chemischen Erscheinungen der erste und eigentlichste Grundbegriff. Eine Dunkelheit, oder Zweideutigkeit in demselben, würde den Grund der ganzen Theorie unsicher machen. Ich halte es daher für nöthig, hier noch einige Bemerkungen über denselben beizubringen.

Berthollet bemerkt sehr richtig, daß man die Epoche einer Art von Theorie nur von dem Zeitpunkt an rechnen könne, wo man anfang die Verwandtschaft als die Ursache der chemischen Erscheinungen anzusehen. Man wird die Epoche einer richtigen Theorie nur von dem Zeitpunkt an rechnen dürfen, wo man diesen Begriff scharf und richtig auffassen wird. Der Vollständigkeit der Theorie wird man sich nach und nach in dem Maße nähern, wie sich die Begriffe aller bei chemischen Erscheinungen mitwirkenden Ursachen aufklären werden. Den zweiten Zeitpunkt führen Berthollets

scharfsinnige Untersuchungen herbei, und nähern uns selbst in mehreren wichtigen Rücksichten dem dritten. Doch wird eine vollständigere Erreichung des letzten Ziels vielleicht erst unsern spätern Enkeln gelingen, da ganz unstreitig bei ganzen wichtigen Klassen chemischer Erscheinungen (z. B. bei dem Verbrennen), Ursachen mitwirken, von deren Natur wir kaum erst dunkle Abzudungen haben. Der organischen Erscheinungen will ich gar nicht gedenken. Wir stehen in Ansehung dieser erst auf dem Punkt, wo wir zu ahnden anfangen, daß sie zu ihrer Erklärung eines ganz eigenen Principis bedürfen, welches aber allem Ansehen nach noch weit außerhalb unsers jetzigen Gesichtskreises liegen mag.

Es ist jetzt, wie mich dünkt, nur noch eine wesentliche Zweideutigkeit in Ansehung des Begriffs der Verwandtschaft übrig, und diese hat ihren Ursprung daher, daß vermals der Physiker und der Chemiker jeder seinen Weg besonders ging, und der Eine sich wenig um die Untersuchungen des Andern bekümmerte. Beide mußten die bei der Berührung wirksamen Anziehungen wahrnehmen, aber jeder betrachtete sie von einer andern Seite.

Der Physiker sah sie bloß in der rein-mechanischen Erscheinung des Aneinanderhaftens der körperlichen Theilchen, und nannte sie, so fern sie in dem unzertheilten Körper wirksam ist, Cohäsionskraft; so fern sie sich zwischen zwei getrennten Körpern äußert, sie mochten gleichartig, oder ungleichartig seyn, Adhäsionskraft.

Der Chemiker benannte alle Anziehung bei der Berührung mit dem einzigen ursprünglich mythischen Worte Verwandtschaft. Er sah in der That die Wirkung dieser Anziehungen in größerem Umfang als der Physiker; denn er nahm sowohl die mechanische Wirkung des Zusammenhaltens, als die chemische der Mischung und Durchdringung wahr. Daher machte er einen Unterschied, zwischen der Verwandtschaft der Aggregation, oder der Zusammensetzung, und der Mischungsverwandtschaft. Die übrigen Classificationen die er machte, bezogen sich auf besondere chemische Erscheinungen, und kommen bei der allgemeinen Ansicht, mit der wir hier beschäftigt sind, nicht weiter in Betrachtung.

Zweiterlei geht, dünkt mich, sehr klar aus diesen Bemerkungen hervor. Erstlich: daß die Cohäsionskraft des Physikers, und die Zusammensetzungsverwandschaft des Chemikers völlig ein und dasselbe Ding sind. Zweitens: daß die Wirkungen der Zusammensetzungsverwandschaft, und der Mischungsverwandschaft, zwei wesentlich verschiedene Wirkungen sind. Die eine bewirkt bloß ein Nebeneinanderseyn der Theile, die andere ein Ineinanderseyn. Die eine ist bloß zwischen gleichartigen, die andere bloß zwischen ungleichartigen Körpern wirksam.

Sollte es nicht den Erfordernissen einer richtigen Theorie gemäß seyn, diese beiden Anziehungen, durch zwei einzelne nicht zu verwechselnde Wörter zu unterscheiden, und die erste mit dem Physiker Cohäsionskraft, die andere mit dem Chemiker Verwandschaft zu nennen?

So hatte ich in meiner Uebersetzung von Berthollet's Untersuchungen über die Geseze der Verwandschaft, (Berlin, 1802.) S. 270-278, beide Ausdrücke erklärt. Aber ich sehe aus der sehr bestimmten Art, wie sich B. in der Einleitung über den Begriff der Verwandschaft, besonders S. 1. und 12. erklärt, daß ich in diesem Begriffe nicht in völliger Uebereinstimmung mit ihm stehe. Der Leser muß daher, durch dieses ganze Werk Berthollet's, nicht meinen Begriff von Verwandschaft vor Augen behalten.

Da übrigens die wissenschaftliche Terminologie einer Sprache, kein nothwendiges Gesez für eine andere Sprache ist, so überlasse ich es der Beurtheilung der deutschen Naturforscher, ob es nicht zweckmäßig seyn dürfte, in unserer Sprache die von mir versuchten Begriffsbestimmungen zu fixiren, da es ihnen gewiß an Klarheit, Bestimmtheit und Anwendbarkeit nicht fehlt. F.

Zweiter Zusatz.

Ueber die atomistische und dynamische Ansicht der Naturlehre.

Da Berthollet mit allen französischen Naturforschern, bei allen seinen Erklärungen von einer atomistischen Vor-

stellungsart ausgeht, die deutschen Naturforscher hingegen, seit der Erscheinung von Kants metaphys. Anfangsgr. der Naturl. fast allgemein eine Vorliebe für die dynamische Vorstellungsart gefaßt zu haben scheinen, so halte ich es für nöthig, hier ein für allemal einige Bemerkungen über diese doppelte Ansicht der Körperwelt beizufügen.

Diese doppelte Vorstellungsart kann selbst wieder aus einem doppelten Gesichtspuncte betrachtet werden, entweder aus dem metaphysischen (wenn die innere Möglichkeit des Körpers aus der Natur und Vorstellungsvermögen, wo möglich, entwickelt werden soll), oder aus dem physischen (wenn bloß von solchen Begriffen die Rede ist, auf welche uns die Erfahrung und unsere Sinne hinleiten). Ich halte mich hier bloß an die letzte Ansicht. Denn die Erfahrung aller Jahrhunderte beweiset sehr sprechend, daß die Einmischung der Metaphysik in die Physik, jederzeit den Fortschritten der letztern hinderlich gewesen ist, und es ist daher zu wünschen, daß man von diesem Abwege, den jetzt so viele deutsche Schriftsteller betreten, bald zurückkommen möge.

Der Atomist stellt sich jeden Körper aus kleinen untheilbaren und undurchdringlichen Körperchen zusammengefaßt vor. Will er consequent seyn, so muß er diese unermesslich klein machen, weil wir sie nirgends mit unsern Sinnen erreichen können. Er muß leeren Raum zwischen ihnen lassen, weil sonst gar keine Bewegung möglich seyn würde. Für ihn ist also Porosität eine nothwendige Eigenschaft der Körper. Die Atomen dürfen sich nicht einmal berühren; sondern sie müssen durch anziehende und abstoßende Grundkräfte in einer bestimmten Entfernung von einander erhalten werden; denn die Erfahrung lehret, daß das Volumen der Körper durch Verminderung der Wärme, und selbst durch Druck vermindert werden kann, welches nicht möglich seyn würde, wenn sich die Atomen schon vorher berührt hätten. Noch mehr, er muß weit mehr leeren als gefüllten Raum in den Körpern annehmen: denn da z. B. die gemeine Luft etwa 800mal leichter ist als Wasser, so müßte wenigstens $\frac{799}{800}$ eines Luftvolumens leerer Raum seyn; da aber das Wasser selbst gegen Gold verglichen nur etwa $\frac{1}{20}$ seines Raums füllen mag, und das Gold doch

auch porös seyn muß, so sieht man wohl zu welcher Kleinigkeit die eigentlich körperlichen Theilchen, in jedem scheinbar gefüllten Raum zusammenschwinden. In der Erklärung der unendlichen materiellen Verschiedenheit, die wir an den Körpern wahrnehmen, findet die Einbildungskraft des Atomisten ein freies Feld. Er kann eine innere materielle Verschiedenheit der Atomen annehmen: er kann sie von einerlei Materie annehmen, und nur in der Gestalt, Größe, Entfernung, und gegenseitigen Lage verschieden seyn lassen. Wenn sich zwei Körper chemisch mischen, so muß er die Atomen des einen in die leeren Räume zwischen den Atomen des andern eindringen lassen; hier müssen sie sich gleichförmig vertheilen, mit jenen in eine nähere Verbindung treten, und so zwar zusammengesetzte, aber unsern Sinnen noch immer unerreichbare Bestandtheile der Mischung bilden, u. s. f.

Dem Dynamiker ist jeder Körper ein stätig gefüllter Raum, ohne nothwendige Zwischenräume, (daß sie zufällig da seyn können, lehrt die Erfahrung.) Für ihn sind Expansibilität und Compressibilität eben so nothwendige Eigenschaften jedes Körpers, als Porosität für den Atomisten. Jeder Körper füllt seinen Raum, vermöge eines bestimmten Verhältnisses der anziehenden und abstoßenden Grundkräfte, die sein Wesen ausmachen. Ändert sich dieses Verhältniß, so kann dieselbe Materie einen größern oder geringern Raum einnehmen, als vorher. Er setzt alle Körper aus gewissen einfachen Grundstoffen zusammen, und erklärt sich dadurch die unendlich mannigfaltige Verschiedenheit, die wir in der materiellen Beschaffenheit der Körper wahrnehmen. Wenn sich zwei Stoffe vereinigen, so muß er annehmen, daß der eine nicht bloß in die Zwischenräume des andern dringe, (denn daraus würde nach ihm nichts als ein feines mechanisches Gemeng entstehen); sondern daß sich beide Stoffe in ihrem innersten Wesen einander durchdringen, und so einen eben so vollkommenen homogenen Körper bilden, als ob sie nur ein einfacher Stoff wären, u. s. f.

Für den Physiker ist es eine vollkommen gleichgültige Sache, ob sich eine dieser Vorstellungsarten, oder ob keine von beiden, oder ob alle beide sich (angeblich) a priori deduciren lassen. Er

weiß, daß auf dem Wege der Metaphysik die Wahrheit nicht liegt, welche er sucht. Er wird vielmehr, sobald es für ihn ein Bedürfnis ist, sich von dem innern Bau der Körper eine bestimmte Vorstellung zu machen, sich an diejenige Vorstellungsart halten, welche sich näher an die Erfahrung anschließt. Ja er kann und muß sogar aus beiden herausnehmen, was die Erfahrung fordert, und was sich ohne Widerspruch vereinigen läßt.

Ich gestehe, daß mir im Ganzen die dynamische Vorstellungsart sich viel besser, als die atomistische mit der Erfahrung zu vertragen scheint, oder vielmehr, daß die Erfahrung mit einer Art von Nothwendigkeit zu dieser Vorstellungsart hinzuziehen scheint. Der Atomist verwandelt uns beinahe das ganze Volumen eines Körpers in leeren Raum, und doch zeigen uns unsere Sinne die meisten Körper, oder vielmehr alle Körper wenigstens in ihren kleinsten wahrnehmbaren Theilen, als stätige Materie. Wie vollkommen sperrt Glas selbst die feinsten Luftarten, so daß es, wenn sie gepreßt werden, eher zerspringt, als sie durchläßt; und doch müßte es in seinem Volumen, wie sich aus Vergleichung mit den dichtesten Körpern ergibt, mehr als $\frac{7}{8}$ leeren Raum enthalten. Eben so scheint mir die Vorstellung, welche sich der Atomist von einer chemischen Mischung machen muß, mit der Erfahrung, und selbst mit den Grundgesetzen der Mechanik unvereinbar. Ich will die Sonderbarkeit der Vorstellung nicht erwähnen, wenn man den Körper aus lauter von einander entfernten, also gleichsam frei schwebenden Theilchen zusammensetzt, die dennoch, ich weiß nicht durch was für anziehende oder abstoßende Kräfte (etwa wie Mahomed's Sarg zwischen zwei Magneten), so fest gehalten werden, daß kaum irgend eine Kraft aufzufinden ist, durch die man sie einander näher bringen kann. Aber ich frage: wie kann der Atomist die Auflösung eines schweren Salzes im Wasser, mit den ersten Gesetzen der Mechanik vereinigen? Die Erfahrung lehrt uns, daß sich das Salz, selbst wenn das überstehende Wasser ohne alle Bewegung ist, dennoch, nur langsamer, auflöst. Was in aller Welt zwingt denn das schwere Salztheilchen sich in der leichtern Flüssigkeit zu erheben? Und wenn es sich nun, ich weiß nicht wie erhoben hätte, und zwischen den Atomen des Wassers schwebte, welche Kraft erhält es in dieser Lage? etwa

die anziehende Kraft der Wasseratomen? aber diese müssen es ja, sobald die Mischung gleichförmig geworden ist, nach allen Seiten gleich stark ziehen; also heben sich ihre Anziehungen auf, und das Salzatom muß sinken. Uebrigens muß man offenbar den Sinnen gleichsam Gewalt anthun, wenn man eine chemische Mischung für nichts weiter, als für ein feines mechanisches Gemeng halten will, da unsere Sinne, sobald die Mischung vollständig vollendet ist, uns eine vollkommene gleichartige Masse zeigen. Und wie entstehen die ganz neuen Eigenschaften solcher Mischungen? Die Atomen des Kupfers sind doch wohl roth, und die des Zinks weiß, wie kommt es daß das Messing gelb ist? Lächelnd wird mir vielleicht der Atomist erwiedern: daß die Atomen gar keine Farbe haben, und daß diese bloß eine Wirkung der Lichtstrahlen auf den ganzen Körper seyn. Sehr gut; aber ich wollte auch durch das Beispiel nichts weiter zeigen, als daß der Atomismus mich nöthigt, immer eine Hypothese auf die andere zu pflanzen, um nur Widersprüchen aus dem Wege zu gehen. Und hätte ich statt der Farbe irgend eine andere Eigenschaft gewählt, würde da etwa der Atomist behaupten wollen, daß die Atomen, so wie sie keine Farbe haben, auch überhaupt keine Eigenschaft haben? Gewiß nicht. Er würde also bei jeder besondern Eigenschaft, von der ich spräche, auch wieder eine besondere Hypothese machen müssen.

So sehr uns aber die Erfahrung zu der dynamischen Vorstellungszart hinzuleiten scheint, so ist doch nicht zu läugnen, daß es auch Erfahrungen giebt, welche eine atomistische Vorstellungszart begünstigen. Dahin gehören vorzüglich die schönen Entdeckungen von Haüy über die Structur der Krystalle. Seine secundär- und primitive Krystallgestalt, sind nicht Hypothesen, sondern Thatsachen. Selbst die integrirenden Moleculs sind, wo nicht Thatsachen, doch nothwendige Folgerungen aus Thatsachen. Aber der Schritt, den der scharfsinnige Haüy weiter thut, zu Elementar-Moleculs, ist nicht mehr Thatsache, sondern eine Hypothese, zu deren Annahme uns schlechterdings nichts zwingt, und durch deren Verwerfung, die ganze schöne Theorie, die er aufgestellt hat, nicht im geringsten beeinträchtigt wird.

Indessen nöthigen doch unzweifelhafte Thatsachen dieser Art den physischen Dynamiker, etwas aus dem System der Atomisten zu adoptiren, sollte es auch den metaphysischen ein Bräuel seyn. Er darf den festen Körper für ein ganz absolutes Continuum von Kräften halten, sondern er muß sich denselben zusammengesetzt vorstellen, aus kleinen Theilen von bestimmter Gestalt, Lage und Größe. Die leichtere Trennbarkeit dieser Theile in gewissen Richtungen, nöthigt ihn anzunehmen, daß die anziehenden Grundkräfte nicht gleichförmig durch den Raum des ganzen Körpers, oder einer seiner Moleculs vertheilt sind. Diese Moleculs müssen gewisse Anziehungspole haben, in deren Richtung sie stärker, als in andern Richtungen zusammenhängen. Ob diese Moleculs ferner eine innere ähnliche Zusammensetzung haben, kann und muß der Physiker unentschieden lassen, so lange ihn nicht offenbare Thatsachen, oder strenge Schlüsse, die auf unstreitigen Thatsachen (nicht auf allgemeinen Begriffen) beruhen, Aufklärung darüber geben. Uebrigens streitet diese Vorstellung gar nicht gegen eine stätige Erfüllung des Raums: denn wenn nur innerhalb den Gränzen eines Körpers die Grundkräfte der Materie in jedem Punkt wirksam sind, so ist der Raum stätig gefüllt, wenn auch die Wirksamkeit dieser Kräfte nicht in allen Punkten gleich ist. Hauy's Entdeckungen stehen also, wenn man das, was ganz reine und unerwiesene Hypothese ist, von ihnen absondert, in gar keinem Widerspruche mit der dynamischen Vorstellungsart.

Ich muß endlich noch einen Punkt erwähnen, wo der Physiker, der nach einer gesunden Methode philosophirt, zu der dynamischen Vorstellungsart etwas aus der atomistischen adoptiren muß. Der Atomist setzt den Körper nicht aus bloßen Kräften zusammen, sondern giebt ihm durch die materiellen Atomen ein Substrat. Der rein-metaphysische Dynamiker entkörperet gleichsam den Körper. Für ihn existirt überall nichts als Kräfte. Aber Kräfte sind bloß etwas Idealisches, und können nie der Gegenstand einer sinnlichen Wahrnehmung seyn. Da wir aber doch die Körper wahrnehmen, so muß der Physiker ihnen ein Substrat geben, das nicht Kraft ist, sondern Kraft besitzt.

Der Uebersetzer eines Werks ist nicht befugt, dem Schriftsteller seine eigenen Vorstellungsarten unterzuschleiben. Da also Berthollet überall als Atomist urtheilt, so muß er auch in der Uebersetzung als solcher erscheinen, ohne daß sich der Uebersetzer und Herausgeber dadurch selbst zu dieser Vorstellungsart bekennen.

Der Einfluß, den beide Vorstellungsarten auf eine gründliche und genugthuende Erklärung der Naturerscheinungen haben, ist übrigens lange nicht so groß, als manche Naturforscher zu glauben scheinen, und als uns die Metaphysiker überreden wollen. Wollten wir den Versicherungen dieser trauen, so würden wir ohne ihre Hülfe auch nicht einen einzigen sichern Schritt in der Naturlehre thun können, und doch lehrt die ganze Geschichte der Wissenschaft, daß alle Erweiterungen derselben ohne ihre Hülfe, bloß an der Hand der Erfahrung, auf die sie, ohne Grund, stolz herabsehen, zu Stande gekommen sind. Denn wenn die neuesten Systeme, mit denen sie uns beschenken wollen, ein vernünftigeres Ansehen haben, als das System des Descartes, oder des Epikur, so sollten sie nicht vergessen, daß sie dies nicht ihrer Speculation, sondern dem, durch den Empiriker erweiterten, Gesichtskreise zu verdanken haben, aus welchem sie jetzt die Natur betrachten können.

Man würde mich aber unrecht verstehen, wenn man glauben wollte, daß ich ein Feind der Speculation sey. Nichts weniger als das. So lange sie in ihren Gränzen bleibt, ist sie eine wichtige, eine ehrwürdige, eine ganz unentbehrliche Arbeit unserer Denkkraft. Aber die Geschichte aller Wissenschaften beweiset, daß sie von jeher über ihre Gränzen hinausgeschweift ist, und dann immer Verwirrung angerichtet hat. Ihr Geschäft ist schlechterdings nicht zu erfinden und zu schaffen; sondern ganz allein, das, was der selbstdenkende Empiriker zu Tage gefördert hat, zu ordnen, das Gleichartige und Ungleichartige aufzusuchen; jenes zu verbinden, dieses zu trennen, auf diese Art Uebersicht dessen, was wir wirklich besitzen, zu verschaffen, und durch diese Uebersicht die Punkte bemerklich zu machen, wo wir noch arm, oder gänzlich entblößt sind. Freilich ist diese

Arbeit nicht so brillant, als die Aufführung eines neuen Systems, das uns, so Gott will, Blicke in die innersten Tiefen der Natur verspricht: aber sie ist verdienstlicher, und von hohem bleibenden Werth; statt daß jedes metaphysische System, wie die Geschichte ohne Ausnahme lehrt, wie ein Zerlicht sehr bald wieder in seine vorige Dunkelheit zurücksinkt, und so lange es leuchtet, dem Wanderer nur einen verführerischen Schein gewährt.

F.

Erster Theil.

Von der chemischen Wirksamkeit im Allgemeinen.

Erster Abschnitt.

Von der chemischen Wirksamkeit fester und tropfbarer Körper.

Erstes Kapitel.

Von der Kraft der Cohäsion.

I. Die chemische Wirksamkeit bringt verschiedene Erfolge hervor, je nachdem ein Körper gasartig, tropfbar oder fest ist; so daß also keine chemische Wirksamkeit ein einfacher Erfolg der Verwandtschaft, sondern jedesmal nach dem Aggregatzustande des Körpers, welcher sie äußert, abgeändert wird. Um die Ursachen der chemischen Erscheinungen kennen zu lernen, ist es daher von Wichtigkeit, den Einfluß festzusetzen, welchen der Aggregatzustand der Körper dabei haben, und den Unterschied zu bestimmen, welchen jeder seiner Zustände dabei hervorbringen kann, er mag nun vor der chemischen Einwirkung vorangehen, oder aus derselben entspringen. Ich fange damit an, die Be-

ziehungen des festen Zustandes gegen den tropfbaren zu betrachten.

2. Die Cohäsion ist die Wirkung der Verwandtschaft, welche die Grundtheilchen gegen einander wechselseitig äußern, und diese Kraft hält sie, vermöge ihres Gleichgewichts, gegen alle ihr entgegengesetzten, in einer bestimmten Entfernung von einander; denn die Eigenschaft auch der allerdichsten Körper, bei Erniedrigungen der Temperatur eine Verringerung ihres Umfangs zu erleiden, beweiset, daß ihre Theile nicht in unmittelbarer Berührung stehen.

Die Körper, deren Bestandtheile zusammengesetzt sind, stehen eben so wie die Körper mit gleichartigen Bestandtheilen, unter der Herrschaft der Cohäsion: die schwefelsaure Schwererde bildet nicht bloß feste Massen, sondern ihre sämtlichen, im Zustande der Verbindung befindlichen Theile nehmen, eben so wie der Bergkrystall, eine symmetrische Lage an.

Die meisten tropfbaren Flüssigkeiten sogar nehmen einen festen Zustand an, wenn die Wirkung der Tropfbarkeit durch eine Erniedrigung der Temperatur verringert wird; das Wasser z. B. gefriert und bildet Krystalle: man kann nicht bezweifeln, daß ein gleicher Erfolg bei allen tropfbaren Körpern eintreten würde, wenn man eine hinlänglich große Kälte hervorzubringen im Stande wäre; allein man bemerkt in dieser Rücksicht bei ihnen einen großen Unterschied.

Die Gasarten selbst äußern eine ähnliche Neigung zwischen ihren Bestandtheilen: das oxygenirte salzsaure Gas nimmt bei einer fast dem Gefrierpunkt gleichkommen-

den Temperatur einen festen Zustand und die Krystallform an: alle gasartigen Körper, wenn sie beim Eingehen in eine Verbindung ihre Ausdehnbarkeit verloren haben, sind geneigt, den festen Aggregatzustand anzunehmen, wofern die Temperatur es erlaubt: das Ammoniakgas z. B. und das kohlensaure Gas werden fest, so bald sie sich mit einander verbinden; und das Wasserstoffgas, die dünnste unter allen ausdehnbaren Flüssigkeiten, die sich in Gefäßen aufbewahren lassen, bildet mit dem Sauerstoffgas das Wasser, welches in einen festen Zustand übergehen kann.

Man kann also nicht daran zweifeln, daß alle Substanzen in ihren Theilen eine immerwährende Neigung besitzen, sich zu vereinigen, und einen festen Körper zu bilden: wenn dieser Erfolg nicht zu Stande kommen kann; so rührt dieß daher, weil die Cohäsionskraft durch die Wirksamkeit der Wärme überwogen wird.

3. Obgleich die Wirkungen der Wärme und die Eigenschaften des Wärmestoffs besonders aus einander gesetzt werden müssen; so ist es doch nothwendig, sich bei dem Nächstfolgenden an die Ausdehnung, welche die Wärme in allen Körpern hervorbringt, zu erinnern: diese ihre ausdehnende Kraft wirkt nicht nur der Cohäsionskraft, sondern auch dem Bestreben der Substanzen, sich mit einander zu verbinden, entgegen; doch kann sie auch wieder, vermöge ihres der Wirkung anderer Kräfte entgegengesetzten Einflusses, diese Verbindungen begünstigen.

4. Die Cohäsionskraft, so wohl diejenige, welche gleichartige Theile vereinigt, als diejenige, welche auf eine Verbindung wirkt, wächst in einer Substanz desto mehr, je näher ihre Grundtheilchen einander kommen. Die Thon-

erde, welche sich, einem sehr hohen Feuergrade ausgesetzt, sehr merklich zusammengezogen hat, nimmt dadurch nicht bloß eine sehr starke mechanische Cohäsion an; sondern sie hat auch die Kraft erlangt, der Einwirkung der Säuren und Alkalien zu widerstehen. Der Saphir, der fast reine Thonerde ist, und dessen Cohäsion mit der Cohäsion einer Thonerde verglichen werden könnte, die den höchsten Grad der Hitze ausgehalten hat, wird selbst durch die stärksten Agentien nicht eher angegriffen, bis diese Cohäsion größtentheils zerstört ist. Der Demantspath oder Corund, der fast nur aus Thonerde besteht, leistet noch größeren Widerstand. Hieraus folgt, daß die Cohäsionskraft nicht bloß der Wirksamkeit des Wärmestoffes, sondern auch jedes anderen Stoffes entgegengesetzt ist, welcher den Zustand eines festen Körpers zu verändern strebt.

Wir finden also in allen Körpern eine Anlage zum Bestwerden, die nach der Natur derselben sehr verschieden ist, die, im stetigen Widerstreit mit der ausdehnenden Kraft der Wärme, zuweilen von dieser zerstört wird, weil sie von der Entfernung der Theile abhängt; die aber auch wieder zum Vorschein kommt, so bald die durch Wärme hervorbrachte Ausdehnung bis zu einem gewissen Grade wieder vermindert wird.

Einige Chemiker haben unter der Benennung der zusammenhäufenden Verwandtschaft (Verwandtschaft der Aggregation), die Wirkungen der Cohäsionskraft von den Wirkungen der zusammensetzenden Verwandtschaft unterschieden; aber sie haben jene nur zwischen den Grundtheilchen von einerlei Art zugestanden, und sie der zusammensetzenden Verwandtschaft entgegengesetzt, ob-

gleich die Cohäsionskraft oft eine bestimmende Ursache für die Zusammensetzung ist, und folglich alsdann zu demjenigen wird, was sie zusammensetzende Verwandtschaft genannt haben.

5. Ich habe oben bemerkt, daß mehrere gasförmige Substanzen durch ihre gegenseitige Verbindung, die Eigenschaft, fest zu werden, erhalten: hieraus folgt, daß ihre Theile durch den Act der Verbindung eine ähnliche Veränderung, wie die tropfbaren, bei einer Erniedrigung der Temperatur erleiden, wodurch deren Annäherung an einander bewirkt wird, oder daß die Gestalt der neuen Grundtheilchen ihrer wechselseitigen Einwirkung vortheilhafter ist.

Auch ereignet es sich oft, daß zwei tropfbare Substanzen bei ihrer Verbindung eine feste bilden *): hieraus folgt, daß unter diesen Umständen die Cohäsionskraft, die vorher keinen bemerkbaren Erfolg hervorbringen konnte, eine überwiegende Kraft wird, welches ebenfalls eine Aehnlichkeit zwischen denen Wirkungen anzeigt, die in einer Substanz durch Veränderungen der Temperatur, und zwischen denen, die von der Verbindung zweier Substanzen hervorgebracht werden.

6. Je schwächer die Wirksamkeit des Wärmestoffs gegen einen Körper wird, desto kräftiger wird die wechselseitige Verwandtschaft, und desto mehr nähern sich die Theile einander; daher rührt die Verminderung des Umfangs

*) Es gehört hierher Aldet's Versuch, nach welchem 22 Theile der rauchenden salzsauren Zinnauflösung (Spiritus Libavii) mit 7 Theilen Wasser gemischt, sehr schnell zu einer krystallinischen Masse erstarren. F.

beim Erkalten der Körper: indessen bringt die Cohäsionskraft selbst zuweilen, beim Uebergange einer Substanz aus dem tropfbaren Aggregatzustande in den festen, eine andere, der vorigen entgegengesetzte Wirkung hervor *).

7. Wenn die Körper aus dem tropfbaren in den festen Aggregatzustand übergehen, so streben ihre Theile darnach, diejenige Lage gegen einander anzunehmen, worin sich ihre wechselseitige Verwandtschaft aufs vortheilhafteste äußert: daher jene symmetrische Anordnung ihrer Theile, welche die Krystallisation ausmacht.

Diese symmetrische Lage bringt zuweilen eine Raumvermehrung hervor, welche den von der Verminderung der Wirksamkeit des Wärmestoffs nothwendig herrührenden Erfolg, die Annäherung der Theile nämlich, scheinbar unterbricht: so verringert sich beim Wasser, wenn es gefriert, sein specifisches Gewicht: so giebt es Metalle, deren noch fester Theil auf dem schon geschmolzenen schwimmt, und welche daher ebenfalls, so lange sie fest bleiben, ein geringeres specifisches Gewicht haben, als wenn sie tropfbar geworden sind.

8. Diejenigen tropfbaren Substanzen, deren Umfang beim Uebergange zum festen Zustande eine Vergrößerung erleidet, bieten eine Erscheinung dar, welche Aufmerksamkeit verdient. Diese Ausdehnung ihres körperlichen Inhaltes zeigt sich nicht bloß in dem Augenblicke des Gefrie-

*) Erläuterung giebt der folgende Absatz: Man bemerke dabei die Tendenz zum Atomismus, die nicht nur in Berthollet's Erklärung, sondern in der Erscheinung selbst liegt.

renß (oder Gesehens); sondern sie fängt schon an, sich in dem tropfbaren Körper zu offenbaren, wenn er dem Zeitpunkte des Gefrierens nahe kommt.

Mairan bemerkte zuerst die Ausdehnung des Wassers, welches sich dem Gefrierpunkte nähert, und de Luc bestimmte hernach die Größe derselben *). Er beobachtete, daß sie sich unweit des 4ten Grades über dem Gefrierpunkte zu äußern anfing, und daß die Raumverminderung, die von dem 8ten bis zum 4ten Grade statt hatte, gerade so viel betrug, als die Raumvermehrung von 4 bis 0 Grad.

Er bemerkte ferner, daß sich der Einfluß der Ursache, welche diese Ausdehnung hervorbringt, schon um mehrere Grade vor demjenigen wahrnehmen läßt, wo sie sich durch eine wirkliche Vergrößerung des Raumes äußert.

Blagden bestätigte nicht nur diese Beobachtungen **), sondern dieser einsichtsvolle Naturforscher bewies auch, daß die Ausdehnung des körperlichen Inhalts noch immer, und selbst in einem größeren Verhältnisse, fortbauerte, wenn die Temperatur des Wassers unter Null gebracht wurde, ohne daß es dabei gefror.

Dieser Erfolg ist nicht auf den gewöhnlichen Gefrierpunkt des Wassers eingeschränkt: Blagden hat beobachtet, daß sich die dem Gefrieren vorangehende Vergrößerung des Umfangs auch alsdann, wenn man den Gefrier-

*) Untersuchungen über die Veränderungen der Atmosphäre. Ausgabe in 8. Band 2.

**) Trans. philosoph. 1788. S. 125, f. und 277, f.

punkt durch Auflösung eines Salzes weiter hinabgebracht hatte, fast noch eben so weit von demselben vorher äußerte, ehe das Gefrieren erfolgte.

9. Bedenkt man, daß bei den tropfbaren Flüssigkeiten, wenn sie sich dem Siedepunkte nähern, der Einfluß des ausdehnungsfähigen Zustandes, zu welchem sie überzugehen im Begriffe sind, durch ein größeres Fortschreiten in ihrer Ausdehnung, einige Zeit vorher sichtbar wird, ehe sie sich in ausdehnungsfähige Körper verwandeln, und daß das Gesetz der Ausdehnung für die ausdehnungsfähigen Flüssigkeiten ebenfalls, wie wir künftig sehen werden, eine Abänderung erleidet, wenn sie sich dem Punkte des Tropfbarwerdens nähern; so wird man schon darauf geführt, es als ein allgemeines Gesetz anzunehmen, daß die Wirksamkeit der Ursachen, welche die Veränderungen im Aggregatzustande der Körper bestimmen, schon einen sichtbaren Einfluß äußert, ehe noch die Veränderung des Aggregatzustandes eintritt.

Eine erste Folgerung aus diesem Grundsatz ist, daß man die wechselseitige Verwandtschaft, welche den festen Aggregatzustand hervorzubringen vermag, als eine Kraft betrachten muß, die nicht bloß alsdann, wann sich die Befähigung zeigt, sondern schon vor diesem Zeitpunkte, wirksam ist, so daß man, so oft ein fester Körper durch eine Scheidung oder durch eine Verbindung entsteht, in der wechselseitigen Einwirkung der festwerdenden Theile selbst, die hervorbringende Ursache dieses Zustandes auffuchen muß, ob sie sich gleich früher nicht zeigte.

10. Nicht alle Körper, die aus dem tropfbaren in den festen Aggregatzustand übergehen, erleiden eine durch die Anordnung, nach welcher sich ihre Theile zusammen

verbinden, veranlaßte Ausdehnung: es giebt im Gegentheile andere, (und wahrscheinlich machen diese die größere Anzahl aus,) welche dadurch in einen geringeren Raum kommen: so erleiden die Salpetersäure und die Schwefelsäure, deren Gefrieren eine so große Aehnlichkeit mit dem Gefrieren des Wassers haben sollte, dabei eine Zusammenziehung, die bei der Salpetersäure sogar beträchtlich zu seyn scheint *).

Mehrere Metalle nehmen beim Festwerden ein größeres specifisches Gewicht an: zu diesen gehört auch das Quecksilber, und der berühmte Cavendish hat aus der Zusammenziehung, die es dabei erleidet, die Erniedrigung des Thermometerstandes erklärt, die man beim Gefrieren des Quecksilbers in eben dem Augenblicke bemerkt, wo dasselbe erfolgt, und woraus man auf viel niedrigere Temperaturen geschlossen hatte, als wirklich statt findet **).

II. Nicht bloß diejenigen Substanzen, die beim Uebergange zum festen Aggregatzustande eine Ausdehnung erleiden, können ihre Tropfbarkeit bei einer unter ihrem Gefrierpunkte erniedrigten Temperatur beibehalten. Cavendish hat gefunden, daß eben dies auch bei dem gefrierenden Quecksilber geschieht: er hat sogar bemerkt, daß sich die Salpetersäure noch weit länger unter ihrem Gefrierpunkte, als das Wasser im tropfbaren Zustande, erhalten kann.

*) An account of exper. made by John Mr. Nab. by Henry Cavendish. Philos. trans. 1786.

**) Philos. trans. Vol. LXXIII.

Diese Art von Trägheit in allen auf dem Krystallisationspunkte befindlichen salzigen Auflösungen, rührt entweder von der Schwierigkeit her, welche die Grundtheilchen bei Veränderung ihrer Lage finden, oder auch von derjenigen, welche der Uebergang des Wärmestoffes aus einer Verbindung in eine andere alldann antrifft, wenn diese Wirkungen nur durch eine geringe Kraft erfolgen sollen: sie zeigt sich bei einer großen Menge von Erscheinungen, sobald die chemische Wirksamkeit eine geringe Stärke besitzt, und ich werde auf diesen Gegenstand in der Folge zurückkommen.

12. Die Bewegung, welche man den Wassertheilchen mittheilt, die sich in einer unter ihrem Gefrierpunkte erniedrigten Temperatur befinden, bringt die Grundtheilchen in eine große Mannigfaltigkeit von Lagen und Stellungen, und führt dadurch diejenigen herbei, die für ihre wechselseitige Wirksamkeit am vortheilhaftesten sind; dadurch begünstigt sie das Gefrieren: aber Blagden hat gezeigt, daß diese von Mairan angegebene Ursache nicht so wirksam ist, als man glaubte, und daß nichts den Erfolg des Gefrierens schneller hervorbringt, als die Berührung mit einem Stückchen Eis; auch die Berührung mit einem Salzkrystalle bringt eine ähnliche Wirkung bei einer Auflösung von eben demselben Salze hervor.

Diese Thatfachen bestätigen nicht nur, daß die von der gegenseitigen Verwandtschaft der Bestandtheile herrührende Cohäsionskraft den festen Aggregatzustand in tropfbaren Substanzen bewirkt, sondern sie beweisen auch, daß die Berührung mit schon festen Substanzen diese Wirkung

befördert, wofern diese mit denen, die zum festen Aggregatzustande übergehen sollen, in Verwandtschaft stehen.

Man kann aus diesen Bemerkungen schon den Schluß machen, daß die von der wechselseitigen Anziehung der Grundtheile herrührende Cohäsion, als eine der Tropfbarkeit entgegengesetzte Kraft angesehen werden muß, daß diese Kraft nicht bloß wirksam ist, wenn wirkliche Cohäsion vorhanden ist, sondern daß eben sie erst dieselbe wirklich macht, und daß sie sich zwischen den aus einer Verbindung hervorgehenden Bestandtheilen einer Substanz eben so äußert, wie zwischen den Grundtheilen einer einfachen.

Zweites Kapitel.

Von der Auflösung.

13. Wenn tropfbare Substanzen durch die Vergrößerung der Cohäsionskraft zum festen Aggregatzustande gelangen können: so kann eine entgegengesetzte Ursache einem festen Körper den Zustand der Tropfbarkeit verschaffen. Wenn dieser Erfolg durch die Wirksamkeit eines tropfbaren Körpers hervorgebracht wird, so bildet er die Auflösung: alsdann geschieht die Vereinigung so, daß sich der ganze tropfbar gewordene feste Körper in der Flüssigkeit vertheilt, und gleichförmig mit ihr vermischt befindet, so daß beide zusammen nur eine einzige gleichartige Substanz darstellen.

Auch können zwei tropfbare Flüssigkeiten von ungleichem specifischen Gewicht durch ihre wechselseitige Wirksam-

keit sich mit einander vermischen, und zusammen eine einzige gleichförmige Flüssigkeit bilden.

Die gegenseitige Wirksamkeit zweier Körper kann so schwach seyn, daß sie dem Widerstande der Cohäsionskraft, oder der Ungleichheit ihres specifischen Gewichts nicht das Gleichgewicht zu halten vermag, und alsdann müssen die von ihr hervorgebrachten Wirkungen anders ausfallen, ob sie gleich von eben derselben Ursache herrühren.

Wir müssen diesen Erfolg, mehr oder minder vollständig, in allen Resultaten der wechselseitigen Wirksamkeit tropfbarer und fester Körper antreffen; er ist also eine so allgemeine Erscheinung, daß man gezwungen ist, die Gesetze der chemischen Wirksamkeit dabei anzuerkennen.

Die chemische Wirksamkeit der verschiedenen Substanzen äußert sich nicht nur im Verhältnisse mit ihrer Verwandtschaft, sondern auch im Verhältnisse mit ihrer Menge: eine unmittelbare Folge davon ist, daß sich die chemische Wirksamkeit in dem Maaße verringert, in welchem die Sättigung vorgeht.

Eben durch die genaue Uebereinstimmung der Erscheinungen mit den unmittelbaren Folgerungen aus diesem Grundsatz, wird sich derselbe von einer bloßen Voraussetzung zu einem allgemeinen Gesetze aller chemischen Wirksamkeit erheben, und man wird, wenn sich die Erklärungen aller Erscheinungen ungezwungen daraus herleiten lassen, jede andere Voraussetzung als unrichtig oder unnütz verwerfen müssen: ich mache hier also den ersten Versuch, mit diesem Gesetze der Verwandtschaft, indem ich es auf die wechselseitige Wirksamkeit der festen und tropfbaren Körper anwende, und die Abänderungen bestimme, die es

nach den Umständen erleiden muß, unter welchen die festen und die tropfbaren Körper ihre wechselseitige Wirksamkeit äußern können.

14. Ein tropfbarer Körper kann seine Wirksamkeit gegen einen festen nur in Berührung mit diesem, oder vielmehr nur in dem Wirkungsraume äußern, den die Verwandtschaft haben kann; so daß seine Einwirkung auf den festen nicht stärker wird, er mag in noch so großem Ueberschusse, oder nur in demjenigen Maasse vorhanden seyn, welches dazu erforderlich ist, um alle möglichen Berührungspunkte zu gewähren.

Da indessen bei einer tropfbaren Flüssigkeit ein Gleichgewicht der Sättigung in ihrer ganzen Menge eintritt; so gelangen diejenigen Theile, welche auf den festen Körper wirken können, zu dem Grade von Sättigung, wo ihre Wirksamkeit aufhört, viel langsamer (als wenn die übrige Menge der Flüssigkeit nicht vorhanden wäre); so daß die Menge des festen Körpers, welche sich auflöst, mit der Menge des tropfbaren im Verhältnisse steht, wie es aus dem allgemeinen Gesetze der Verwandtschaft folgt.

Ferner folgt aus diesem Gesetze, daß eine Substanz durch eine stärkere Wirksamkeit in einer Auflösung festgehalten wird, wenn die tropfbare Flüssigkeit in größerer Menge, als zum Auflösen nöthig wäre, dabei vorhanden ist, und daß im Gegentheile die überschüssige Flüssigkeit durch die Verwandtschaft gegen die aufgelösete Substanz schwächer gebunden wird, als die zum Auflösen nothwendige; welches auch der Beobachtung gemäß ist.

Man sieht also, daß sich das allgemeine, von mir aufgestellte Gesetz hier nur durch den Umstand abändert,

wodurch die Menge des tropfbaren Körpers, welche zu gleicher Zeit ihre Wirksamkeit äußern kann, eingeschränkt wird.

15. Die chemische Wirksamkeit ist wechselseitig, ihr Erfolg ist das Resultat des gegenseitigen Strebens zur Verbindung: man kann, strenge genommen, mit nicht größerem Rechte sagen, daß ein tropfbarer Körper auf einen festen, als daß der feste auf den tropfbaren wirkt, nur des bequemeren Ausdruckes wegen verlegt man ohne Unschicklichkeit die ganze Wirksamkeit in die eine der beiden Substanzen, wenn man nicht eigentlich die Wirksamkeit selbst, sondern den Erfolg derselben untersuchen will.

Diese Bemerkung muß man auf die sämtlichen chemischen Eigenschaften und Erscheinungen anwenden; allein man muß beide Substanzen besonders betrachten, um den Zustand der Kräfte, die sie gegen einander äußern, und die Veränderungen, die sich in ihren Eigenschaften ereignen, kennen zu lernen; wir wollen zuerst die Wirksamkeit des Wassers und des Kalkes zum Beispiel nehmen.

16. Wenn Kalk in Wasser gelegt wird, so äußern diese beiden Substanzen eine wechselseitige Wirksamkeit gegen einander: aber die Cohäsionskraft ist anfangs zu beträchtlich, als daß das Wasser eine Auflösung bewirken könnte: der Kalk fängt nun an, die tropfbare Flüssigkeit einzusaugen; in dem Maße, worin er sich damit sättiget, nimmt seine Cohäsionskraft ab, und wenn sie hinlänglich geschwächt ist, so kann das Wasser, welches sich in Berührung mit ihm befindet, ihn auflösen: es entstehen hier also zwei Verbindungen mit entgegengesetzter Kraftäußerung, die allmählig zu einem Zustande der Sättigung oder

des

des Gleichgewichts gelangen, worin sie beharrlich verbleiben, so lange sich die Bedingungen nicht ändern; geht aber eine Veränderung in der Temperatur oder in der Menge des Wassers vor, so muß ein neues Gleichgewicht zu Stande kommen.

Eben so verhält es sich mit allen Substanzen von einer so starken Cohäsionskraft, daß die Einwirkung des Wassers dieselbe nicht eher zu überwältigen vermag, bis sie durch den Zustand der Sättigung, den sie selbst zu erleiden anfängt, gehörig geschwächt ist: besitzen sie aber entweder ursprünglich nur eine sehr geringe Cohäsion, oder sind sie schon so weit mit Wasser gesättigt, daß sie nur noch eine sehr geringe Cohäsion haben; so werden sie sich unmittelbar im Wasser auflösen können: in diesem Falle befinden sich die Salze, welche bei ihrer Krystallisation Wasser in sich zurückbehalten haben.

Wenn das Wasser nicht in hinlänglicher Menge im Verhältnisse gegen die Menge des Kalks vorhanden wäre, so würde nur eine der beiden erwähnten Wirkungen statt finden, der Kalk würde das Wasser ganz in sich ziehen, und ihm seinen festen Aggregatzustand mittheilen; indessen würde doch die wechselseitige Cohäsion zwischen den Grundtheilchen des Kalks durch die Sättigung, welche er dabei erleiden würde, so sehr geschwächt werden, daß er von selbst in Staub zerfallen könnte.

17. Ist kann das Wasser, welches sich mit einem festen Körper verbindet, die Cohäsionskraft desselben nicht so sehr schwächen, daß es im Stande wäre, ihn selbst aufzulösen; alsdenn wird der Körper im Wasser bloß naß, ohne sich darin aufzulösen; wenn seine Verwandtschaft zum

Wasser, durch die Sättigung, welche sie erlitten hat, geschwächt, mit der Cohäsionskraft im Gleichgewichte steht; so hört er auf, weiter Wasser einzusaugen. Ist hat das Wasser eine so geringe Wirksamkeit im Vergleiche gegen die Cohäsion, daß es sich bloß an die Oberfläche des festen Körpers anhängt und ihn benetzt.

18. Wenn der feste Körper zu kleinen Massen oder zu Pulver zerstückelt wird, so kann die Wirksamkeit, vermöge deren die tropfbare Flüssigkeit diese kleinen Massen benetzt, zuweilen dieselben in ihr schwebend erhalten, und die Verschiedenheit des specifischen Gewichtes überwältigen, ohne eine Auflösung hervorzubringen; dies bemerkt man bei einigen chemischen Niederschlägen, bei denen der tropfbare Körper nicht wieder durchsichtig wird, ob er gleich an specifischem Gewichte von dem festen verschieden ist, den er nicht mehr aufgelöst hält: dieses Schwebenbleiben deutet also eine wechselseitige Verwandtschaft an, welche beide Substanzen in Berührung mit einander erhält, aber nicht hinreichend ist, eine Auflösung hervorzubringen.

Wenn die Verwandtschaft des tropfbaren zu dem festen Körper noch schwächer ist, als die gegenseitige Verwandtschaft seiner Theile unter einander; so benetzt er auch nicht einmal den festen: dies ereignet sich beim Quecksilber, welches sich nur an eine kleine Anzahl von Körpern anhängt.

19. Die Wirksamkeit tropfbarer Substanzen auf Körper, die sie nicht auflösen können, ist also zuweilen stärker, als die wechselseitige Wirksamkeit ihrer eignen Theile, zuweilen aber auch schwächer: von diesem Umstande hängt die Eigenschaft tropfbarer Flüssigkeiten ab, sich über ihre

Oberfläche hinauf rings um einen hineingetauchten festen Körper zu erheben, oder rings um denselben unter ihrer Oberfläche zu bleiben: dadurch erklären sich die Eigenschaften der Haarröhrchen, so wie die Anziehungen und Zurückstößungen, welche man zwischen den auf der Oberfläche einer Flüssigkeit schwimmenden Körpern gewahr wird, und die man für wahre Anziehungen oder Zurückstößungen angesehen hatte, da sie doch nur eine Folge der krummen Flächen sind, die sich bei der gegenseitigen Berührung bilden, wie *Monge* bei den verschiedenen beobachteten Fällen zeigt, von denen er eine eben so vollständige als passende Erklärung geliefert hat *).

20. Auch zwei tropfbare Flüssigkeiten lösen sich auf, wenn ihre Verwandtschaft zu einander stärker ist, als die Cohäsionskraft und die Ungleichheit im specifischen Gewichte, welche sie von einander getrennt zu halten streben, und man findet bei einer solchen Auflösung eben den Charakter, als bei der Auflösung eines festen Körpers; mit dem einzigen Unterschiede, daß die Auflösung, da der Widerstand gegen die auflösende Kraft hier viel schwächer ist, als derjenige, womit ihr ein fester Körper widerstrebt, weit öfter in allen Verhältnissen vorgehen kann, ohne daß man einen Unterschied zwischen den oberen und unteren Theilen der Flüssigkeit gewahr wird; zuweilen indessen ist die gegenseitige Verwandtschaft so schwach, daß der Widerstand einer Flüssigkeit, sobald sie von der andern bis auf einen gewissen Punkt gesättigt ist, ihrer Wirksamkeit gleich kommt;

*) Mémoires de l'Académie des Sciences. 1787. (Man sehe v. *Segner's* Naturlehre, von 1770. S. 296. F.)

alsdann entstehen zwei Verbindungen, die in ihrer Menge nach den verschiedenen Verhältnissen beider Flüssigkeiten, verschieden sind. Wenn man z. B. ein wenig Aether zu einer beträchtlichen Menge Wassers, oder ein wenig Wasser zum Aether hinzugießt, so geschieht eine vollständige Auflösung: mischt man aber gleiche Mengen von Aether und Wasser zusammen; so bilden sich zwei von einander getrennt bleibende tropfbare Flüssigkeiten, die obere, welche verhältnißmäßig viel Aether, die untere, welche verhältnißmäßig viel Wasser enthält: verändert man die Menge des Wassers oder des Aethers; so entstehen in den beiden Flüssigkeiten, welche sich von einander trennen, andere Verhältnisse.

Zuweilen kann auch die wechselseitige Verwandtschaft zweier tropfbaren Körper den Widerstand, der aus der gegenseitigen Verwandtschaft zwischen den Theilen jeder einzelnen, und aus der Ungleichheit ihres specifischen Gewichtes entspringt, nicht überwältigen: alsdann entsteht ein ähnlicher Erfolg, als wenn eine Flüssigkeit einen festen Körper befeuchtet; die leichtere Flüssigkeit breitet sich auf der Oberfläche der schwereren aus, wie es beim Del sich ereignet, wenn man es über Wasser gießt. Von diesem Uebergewichte der wechselseitigen Verwandtschaft zwischen den Theilen des Wassers über seine Verwandtschaft zu den Theilen des Dels rührt es her, daß ein mit Wasser getränkter Docht bloß die wässerigen Theile, so wie, wenn er mit Del getränkt ist, bloß Del einsaugt.

Man kann nicht daran zweifeln, daß die Grundtheilchen einer tropfbaren Flüssigkeit eine gegenseitige Verwandtschaft gegen einander äußern, die man mit der Cohäsions-

Kraft für einerlei halten muß, weil sie zuletzt beim Gefrieren den festen Aggregatzustand hervorbringt. Daher kommt es, daß sie sich in eine Substanz, welche sie auflösen können, gleichförmig theilen, und daß sie der Wirkung der Atmosphäre widerstehen, um sich zu Tropfen zu bilden, und eine erhabene Oberfläche anzunehmen; aber diese Wirksamkeit kann eine gewisse Stärke besitzen, ohne daß die Beweglichkeit der Theile dadurch aufgehoben wird, so wie es angeht, daß ein Metall unter dem Hammer dehnbar ist, das heißt, seinen Theilen erlaubt über einander fortzugleiten, und dennoch zwischen eben diesen Theilen eine große Cohäsionskraft behält. Die Wirkung einer Ungleichheit im specifischen Gewichte, kann auch mit der Wirkung der Cohäsionskraft als einerlei angesehen werden; aber gewöhnlich ist dieselbe, im Vergleiche mit den in Wirksamkeit befindlichen Kräften, so unbedeutend, daß es nur wenige Umstände giebt, unter denen man sie in Betracht ziehen darf.

21. Wir sind nun die mancherlei Wirkungen durchgegangen, die aus dem Widerspreche der Cohäsionskraft und der Auflösungskraft entspringen können: man sieht, daß der Unterschied, den einige Physiker zwischen der chemischen Verwandtschaft und dem physischen Anhängen haben machen wollen, ohne allen Grund ist; im Gegentheile haben die Wirkungen, welche man dem letzten hat zuschreiben wollen, mit denen, welche von der Verwandtschaft herrühren, einerlei Ursache, und unterscheiden sich von ihnen bloß durch die Stärke der wechselseitigen Wirksamkeit, im Vergleiche gegen den entgegenstehenden Widerstand.

22. Es giebt eine andere Kraft, welche die Wirksamkeit der tropfbaren Körper auf die festen unterstützt, und die Auflösung der letzten befördert, wenn sie nicht als Princip der Ausdehnbarkeit ihr entgegen wirkt, nämlich die ausdehnende Kraft der Wärme, welche, im Widerstreite mit der Cohäsionskraft, deren Wirkungen aufhebt. Diese Ursache ist sogar hinlänglich, um die meisten festen Körper in tropfbare zu verwandeln: so wie aber die Ausdehnung, welche die Wärme in verschiedenen Körpern hervorbringt, sehr ungleich ist, so ist auch ihre Wirkung bei den Auflösungen eben so verschieden.

Wenn diese Ursache allein wirkt, so findet man bei den durch sie tropfbar gewordenen, und bei den durch die Wirksamkeit einer andern Substanz zum tropfbaren Zustande gebrachten Körpern, ähnliche Eigenschaften: doch muß man beim Vergleichen dieser Wirkungen dasjenige absondern, was von der Wirksamkeit des Auflösungsmitfels abhängt, die ich anderswo besonders untersuchen werde.

So bemerkt man bei der Einwirkung zweier durch die bloße Kraft der Wärme tropfbar gewordenen Körper auf einander, nach ihrer respectiven Menge und ihrer Neigung zur Tropfbarkeit, ähnliche Wirkungen, wie bei der Wirksamkeit eines tropfbaren Körpers auf einen flüssigen. Wenn z. B. Zinn und Kupfer der Einwirkung der Wärme ausgesetzt werden, so geht das Zinn allein in den tropfbaren Zustand über, und löset nur einen kleinen Theil Kupfer auf, wofern die Temperatur nicht über den Grad hinaus erhöht wird, wobei das erste Metall schmelzen kann; wird die Hitze ein wenig größer, so wirkt es stärker auf das

Kupfer, und zwar desto mehr, in je größerem Verhältnisse es vorhanden ist: ist aber seine Menge nur sehr geringe, so schränkt sich seine Wirksamkeit gegen das Kupfer, wovon es nichts zu schmelzen vermag, auf dessen Oberfläche ein; es bildet eine bloße Verzinnung. Zuweilen lassen sich zwei Metalle in allen Verhältnissen zusammenschmelzen, zuweilen ist ihre wechselseitige Wirksamkeit zu schwach, und sie verbinden sich beim Schmelzen nur in gewissen Verhältnissen, die durch die Ungleichheit des specifischen Gewichtes und des Schmelzgrades bestimmt werden: sie zeigen in dieser Rücksicht gleiche Eigenschaften mit den festen Körpern, die sich in tropfbare auflösen, oder mit den tropfbaren, die eine geringe Verwandtschaft zu einander, und ein ungleiches specifisches Gewicht besitzen *).

23. Die Auflösung ist demnach die Wirkung einer Kraft, welche den Widerstand der Cohäsionskraft, und der Ungleichheit am specifischen Gewichte zu überwinden vermag. Ist der Widerstand zu beträchtlich, so muß sie mit einer Schwächung desselben durch eine angehende Sättigung derjenigen Substanz, von welcher er herrührt, ihren Anfang nehmen.

Ist der Widerstand stark genug dazu, so entstehen zwei Sättigungspunkte zwischen den entgegengesetzten Kräften. Diese Sättigungspunkte sind nach den respectiven Mengen, und nach den übrigen Umständen, welche die che-

*) Beispiele von allen hier erwähnten Erscheinungen, findet man in Berthollet's Recherches etc. Art. IX. S. 77. S. 94. meiner Uebersetzung.

mische Wirksamkeit verstärken oder schwächen können, verschieden.

Bei der Einwirkung eines tropfbaren Körpers auf einen festen, bestimmen diejenigen Mengen die Stärke der Wirksamkeit, welche in den Wirkungsraum gelangen können; aber die Menge der Substanz, welche sich auflöst, steht im Verhältnisse mit der Menge der tropfbaren Flüssigkeit, die zum Auflösungsmittel dient.

D r i t t e s K a p i t e l .

Von der wechselseitigen Wirksamkeit der in Auflösung befindlichen Substanzen.

24. Wenn ein tropfbarer Körper mit einem festen, den er aufgelöst hat, gesättigt ist, das heißt, wenn seine durch die Sättigung geschwächte Wirksamkeit nicht weiter im Stande ist, die Cohäsionskraft, welche die Theile des festen zusammenhält, zu überwältigen; so bildet die gegenseitige Wirksamkeit der sämtlichen jetzt tropfbaren Theile daraus eine gleichartige Substanz, welche gleichförmig auf die Lichtstrahlen wirkt. Wenn aber die Auflösung nicht durch einen Ueberschuß des Auflösungsmittels sehr verdünnt, und folglich, da die Flüssigkeit im Verhältnisse mit ihrer Menge an Wirksamkeit zunimmt, die zwischen den aufgelöseten Theilen bewirkte Entfernung bis auf einen bestimmten Punkt getrieben ist; so muß die Cohäsionskraft stets als ein immerfort wirksamer Widerstand der Auflösung angesehen werden: in der That darf man nur entweder die Menge des Auflösungsmittels oder die Wärme

vermindern, deren Kraft die Wirksamkeit des tropfbaren Körpers unterstützt, so wird die Cohäsionskraft einen Theil der aufgelöseten Substanz zur Abscheidung bestimmen, wenn man nicht die Verminderung der Menge oder der Wärme durch einander ersetzt: man hat gesehen, daß diese Wirksamkeit sich sogar durch sichtbare Wirkungen offenbarte, ehe sie noch das Uebergewicht bekam. (18.)

25. So bald, entweder durch die Verminderung der Menge des Auflösungsmittels, oder durch die Erniedrigung des Wärmegrades, die Cohäsionskraft die Abscheidung eines Theils der aufgelöseten Substanz bewirkt, nehmen die sich ausscheidenden Theile fast immer eine regelmäßige Stellung an, die von gewissen Beziehungen zwischen ihrer Gestalt und ihrer wechselseitigen Verwandtschaft herrührt. Daher jene Krystalle, welche die Natur in einer so großen Mannigfaltigkeit liefert, und welche bei einer so großen Menge chemischer Verbindungen entstehen.

Die Blättchen, welche sich fortwährend anlegen, weil entweder der Krystall auf die aufgelösete Substanz einwirkt, oder weil die Ursache ihrer Ausscheidung in der tropfbaren Flüssigkeit noch fortwirkt, bestehen selbst aus ähnlichen Grundtheilchen, wie die ersten, und fahren fort den Krystall zu vergrößern, ohne in seiner Gestalt etwas zu ändern; indessen kann dieser Zuwachs bestimmt werden, sich nach der Lage des Krystalls und nach den Umständen, worin sich die Auflösung befindet, lieber an der einen als an der andern Fläche zu bilden.

Der Krystall, welcher aus dieser symmetrischen Anordnung der integrirenden Theile entspringt, ist dergestalt gebildet, daß man, wenn man nach der Reihe die Verbin-

dungsgränzen trennt, an denen sich die Blättchen vereinigen befinden, zu einem Kerne gelangt, der bei allen Krystallen einer und ebenderselben Substanz gleichgestaltet ist; so daß alle abgeleiteten Gestalten dieser Krystalle von der Abnahme der über diesem Kerne angelegten Blättchen abhängen.

Dieser Mechanismus der Krystallisation ist durch Haüy mit einer so unstreitigen Gewißheit entwickelt, daß er eine der glücklichsten Anwendungen der Geometrie auf die Operationen der Natur geworden ist; allein diese Resultate der Verwandtschaft und der Gestalt der integrierenden Theile führen zu Betrachtungen, die nicht mehr in die Chemie gehören.

26. Die Substanzen, welche in Auflösung gehalten werden, äußern eine gegenseitige Wirksamkeit, welche auf die Erfolge der Auflösung und der Krystallisation von Einfluß ist: um dasjenige zu bestimmen, was von dieser Wirksamkeit abhängt, will ich die salzigen Substanzen auswählen, die wegen ihrer Auflöslichkeit, wegen ihrer Krystallisation, und wegen ihrer chemischen Eigenschaften gleich merkwürdig sind. Ich werde sie hier nur als solche Substanzen betrachten, die sich auflösen, und durch die Krystallisation ihren vorigen Zustand wieder annehmen, ohne Rücksicht auf die Ursachen, welche ihre Verbindung ändern können.

Zuvörderst muß man bemerken, daß in einer Auflösung eines Salzes, die sich auf dem Krystallisationspunkte befindet, ein Krystall von eben demselben Salze die Krystallisation zu Stande bringt: so legen sich bei der gewöhnlichen Krystallisation alle Salztheilchen an die zuerst

gebildeten Krystalle an, und der ganze Salzvorrath ordnet sich in Gruppen, wenn die Krystallisation nicht zu sehr übereilt wird.

27. Die Berührung (der Flüssigkeit) mit (mit den schon abgeschiedenen) Krystallen verursacht in der Salzauflösung nicht nur die Ausscheidung desjenigen Theils, welcher sich absetzen geneigt ist, weil er in größerer Menge da ist, als das Wasser bei einer gegebenen Temperatur aufgelöst halten kann; sondern sie bewirkt auch die Ausscheidung eines anderen Theils, welchen das Wasser aufgelöst halten könnte, so daß dadurch die Auflösung über das Gleichgewicht zwischen der Auflösungs- und Coäensionskraft hinaus gebracht wird.

Nicht bloß ein Krystall von eben demselben Salze wird diese Wirkung hervorbringen können; mehrere Körper werden, aber auf eine minder wirksame, und unter einander ungleiche Art eben dasselbe thun: so hängt sich das Salz, wenn man verschiedene feste Substanzen in eine Salzauflösung bringt, an einige von ihnen an, an andere nicht.

Diese Beobachtungen beweisen, daß die festen Substanzen eine wirksame Thätigkeit gegen die noch im tropfbaren Zustande befindlichen äußern, wenn sie gegen dieselben eine nur einigermaßen starke Verwandtschaft haben, und durch dasjenige, was oben über das durch Berührung mit Eis hervorgebrachte Gefrieren auseinandergesetzt ist, so wie durch die Eigenschaften der Haarröhrchen, wird dieß noch mehr bestätigt.

28. In denen Auflösungen, die nur durch eine schwache chemische Wirksamkeit hervorgebracht sind, entsteht von

dem specifischen Gewichte der aufgelöseten Substanz eine merkliche Wirkung, sowohl in der Verhältnismenge des aufgelöseten Körpers, welche in dem untern Theile der tropfbaren Flüssigkeit größer, als in dem obern ist, als auch in dem Absetzen der Salztheile, welche sich mit den schon festen Theilen vereinigen: bei dieser letzten Wirkung unterstützt sie die Wirksamkeit des früher fest gewordenen Theils. Ich will bei dieser Gelegenheit eine merkwürdige Beobachtung Leblanc's anführen.

„Ich habe,“ sagt er *), „in ein Gefäß von etwa
 „zwei Zoll im Durchmesser, und von zwei Fuß Höhe eine
 „Auflösung gebracht, die hinlänglich concentrirt war, um
 „zu krystallisiren: ich habe Krystalle von derselben Art in
 „der tropfbaren Flüssigkeit in verschiedenen Höhen, bis ge-
 „gen die Oberfläche aufgehängt: ich habe diesen Versuch
 „mit verschiedenen Salzen wiederholt; und immer folgende
 „Resultate erhalten. Wenn die Auflösung gehörig con-
 „centrirt ist, so wachsen die sämtlichen Krystalle, doch mit
 „dem Unterschiede, daß der Anwachs desto beträchtlicher
 „ist, je näher sich der Krystall dem Boden des Gefäßes
 „befindet; und in dem Maasse, wie sich die stets in Ruhe
 „gehaltene Flüssigkeit von Salztheilchen mehr entblößt be-
 „findet, nehmen die Krystalle auf eine ähnliche Art all-
 „mählig eben so ab, wie sie zugenommen haben. So
 „tritt ein Zeitpunkt ein, wo sich diejenigen Krystalle, welche
 „sich der Oberfläche am nächsten befinden, völlig auflösen,
 „während die am Boden liegenden sich noch vergrößern:

*) Journal de Physique. Tom. XXXIII. p. 376.

„es trifft sich sogar, daß diese letzten an demjenigen Theile, welcher den Boden des Gefäßes berührt, noch zu wachsen fortfahren, während sich der entgegengesetzte Theil eben desselben Krystalls, vermöge der wechselseitigen Wirksamkeit der aufgelöseten Theile, ebenfalls auflöset.“

29. Eine Salz-Auflösung kann beim Abdampfen zu einem viel höheren Grade der Sättigung gebracht werden, als sie vermöge der Auflösung bei gleicher Menge von Wasser, und bei eben derselben Temperatur erlangen könnte: man kann auf diese übersättigte Auflösung dasjenige anwenden, was ich vom Wasser, welches eine viel größere, als die zum Gefrieren erforderliche Kälte annehmen kann, oben gesagt habe (8). Eine Bewegung in der Salzauflösung bringt ebenfalls eine plötzliche Krystallisation hervor, indem sie in der Flüssigkeit eine solche Lage der Salztheile bewirkt, bei welcher sich ihre wechselseitige Verwandtschaft mit größerem Erfolge äußert; allein dieser Erfolg würde nur einen Augenblick währen, wenn nicht die ersten Krystalle hernach auf die in der Auflösung noch befindlichen Theile wirkten (26).

Diese wechselseitige Wirksamkeit der festen Körper, die dahin streben, ihren Aggregatzustand den in Auflösung befindlichen Substanzen, gegen welche sie in gegenseitiger Verwandtschaft stehen, mitzutheilen, so wie die Wirksamkeit der tropfbaren, die im Gegentheile bemüht sind, jenen durch Aufhebung der Cohäsion die Tropfbarkeit zu verschaffen, und die nach einander folgenden Wirkungen dieser beiden Kräfte, deren jede, durch eine Abänderung in den Umständen, wechselseitig überwiegen werden kann, verdienen bei Erklärung der Naturerscheinungen eine große Aufmerksamkeit.

30. Die gegenseitige Wirksamkeit bringt noch andere bemerkenswerthe Erfolge hervor. Die Erfahrung lehrt, daß Wasser, wenn es mit einem Salze gesättiget ist, noch ein Salz anderer Art auflösen, und dadurch so gar die Fähigkeit erhalten kann, nun wieder eine neue Menge des ersten Salzes aufzulösen *): würde die auflösende Kraft des Wassers nicht durch eine andere Kraft unterstützt; so könnte es, da jene in dem Verhältnisse, in welchem sie wirksam ist, abnehmen muß, nicht auf eine neue Substanz wirken, ohne diejenige, welche bisher seine auflösende Kraft beschäftigte, fahren zu lassen: es muß also ein Salz auf das andere wirken, und die gegenseitige Wirksamkeit beider Salze muß den Widerstand ihrer Cohäsionskraft schwächen, und dadurch die Wirksamkeit des Wassers unterstützen.

31. Wenn man die Kraft des Auflösungsmittels entweder durch Verminderung seiner Menge, oder durch Erniedrigung der Temperatur schwächt; so scheidet sich die in Auflösung gehaltene Substanz nach dem Verhältnisse der Unauflöslichkeit ab, die sie unter diesen neuen Umständen hat: finden sich aber mehrere Salze beisammen, die auf einander einwirken, so findet sich ihre Unauflöslichkeit auf eine ungleiche Art erhöht, nicht nur in Rücksicht auf das Verhältniß ihrer gegenseitigen Verwandtschaft, sondern auch in Betracht der Verhältnismenge, worin sie sich befinden. Daher kommt es, daß man mehrere in einer tropfbaren Flüssigkeit befindliche Salze nicht leicht durch eine erste Krystallisation daraus abscheidet, wenn sie nicht in Aufse-

*) Vauquelin, Ann. de Chim. Tom. XIII.

hung ihrer Cohäsionskraft sehr ungleich sind: wiederholt man aber die Krystallisationen nach der ersten Abscheidung, so wird die Menge des mit einer andern vermischten Salzes jedesmal geringer; sie leistet der Wirksamkeit des Auflösungsmittele nicht mehr hinlänglichen Widerstand, um sich der Auscheidung desjenigen Salzes, welches eine stärkere Krystallisationskraft hat, zu widersetzen, und man erhält zuweilen zuletzt eine vollständige Scheidung: zuweilen aber bleiben beide Salze zusammen, vorzüglich wenn sie in Ansehung ihrer Auflöslichkeit nicht sehr ungleich sind, und nehmen beim Krystallisiren eine eigenthümliche Gestalt an, oder behalten auch die Gestalt des einen von ihnen bei. So vereinigen sich schwefelsaures Eisen und schwefelsaures Kupfer, und bilden ein zusammengesetztes Salz, obgleich jenes auflöslicher als dieses ist *): eben so nimmt im gypshaltigen salzsauren Natron **) der schwefelsaure Kalk die Gestalt des salzsauren Natrons an, ob er gleich in größerer Menge als dieses in der Verbindung zugegen ist ***): endlich behält die tropfbare Flüssigkeit nach der Abscheidung der Krystalle oft einen unkrystallisirbaren Rückstand bei sich, dem man den Namen der Mutterlauge beigelegt

*) Leblanc, Journ. de Phys. Tom. XXXI.

**) Haüy, Traité de Miner. Tom. II, p. 365.

***) Das gypshaltige salzsaure Natron ist nach neuern Untersuchungen von Laproth und Bauquelin, bloß ein mechanisches Gemeng, von wasserfreiem schwefelsaurem Kalk (Muriacit, oder Werners Anhydrit), und von Kochsalz. Man vergl. das neue allgem. Journal der Chemie, B. 2. Heft 4. S. 355, desgl. Haüy Traité de Mineralogie, T. 4. p. 352. F.

hat, und der ganz oder zum Theil von der gegenseitigen Einwirkung der salzigen Substanzen herrührt.

Wenn die Krystallisationskraft zweier Salze nicht beträchtlich ist, so kann ihre wechselseitige Einwirkung auf einander dieselbe überwiegen, so daß sie dadurch die Eigenschaft sich zu krystallisiren verlieren, und daß die relative Kraft des Wassers dadurch verstärkt wird, wo man dann, nach dem Mengenverhältniß der aufgelöseten Salze, nur einen Theil von beiden erhält; das Uebrige bleibt zusammen verbunden im tropfbaren Zustande zurück, ohne daß man es durch bloßes Abbrauchen und Ruhe zur Krystallisation zu bringen vermag.

32. Es giebt sogar Salze, welche so wenig Cohäsionskraft besitzen, daß die Wirksamkeit des Wassers, wenn es in einem auch noch so geringen Maasse vorhanden ist, schon hinreicht, um ihre Krystallisation zu verhindern; alsdann kann die Cohäsionskraft für Nichts geachtet werden: auch scheint die Verwandtschaft dieser Substanzen gegen das Wasser stark, weil sie ihre völlige Wirkung hervorbringt: die Salze, die sich in diesem Falle befinden, ziehen leicht Feuchtigkeit an sich, und zerfließen, wie man zu sagen pflegt; daß sie aber, obgleich zerfließend, doch wirklich Cohäsion besitzen, ergiebt sich daraus, daß sie vermittelt des Alkohols, welcher die Einwirkung des Wassers auf sie schwächt, leicht die krystallinische Gestalt annehmen *).

Des=

*) So kann dies eine Kali durch Auflösung in Alkohol zur Krystallisation gebracht werden. F.

Deshalb wirken zerfließende Salze so kräftig auf andere; so daß sie, wenn sie nicht in der Krystallisationskraft derselben einen beträchtlichen Widerstand finden, einen mehr oder minder ansehnlichen verhältnißmäßigen Theil davon in dem unkrystallisirbaren Rückstande zurück halten *).

33. Wenn man diese Wirkung der zerfließbaren Salze kennen lernen will; so muß man die Substanzen untersuchen, welche in der unkrystallisirbaren Flüssigkeit übrig bleiben: wollte man zu der gesättigten Auflösung eines krystallisirbaren Salzes ein zerfließbares, aber im trockenen Zustande, hinzusetzen; so könnte man zum Irrthum verleitet werden, weil die Wirksamkeit zusammengesetzt seyn würde. Das zerfließbare Salz würde, indem es auf das andere Salz wirkte, zugleich Wasser an sich zu ziehen suchen: daher müßte auch der Erfolg zusammengesetzt werden; einerseits würde Neigung zum Krystallisiren da seyn, weil die Auflösung gesättigt ist, anderentheils würde die Wirksamkeit des zerfließbaren Salzes die Auflöslichkeit dessen, welches sich krystallisiren kann, vermehren.

34. Wir haben gesehen (16) daß sich bei der Auflösung eines festen Körpers in einem tropfbaren zwei Verbindungen bildeten, die eine aus der festen Substanz, die einen Theil des Wassers an sich hielt, die zweite aus der tropfbaren, die einen Theil der festen in die Auflösung nahm. Diese beiden Zusammensetzungen entsprechen der

*) Wird irgend ein Neutralsalz mit Kali überseht, so läßt es sich durch Krystallisation nicht völlig ausscheiden. Einen Theil derselben hält das Kali im aufgelöseten Zustande zurück.

auflösenden Kraft und dem Widerstande der Cohäsion; so daß das Tropfbare, wenn es sich in zu geringer Menge befände, eben so gänzlich eingesogen werden würde, wie das Beste gänzlich verschwindet, wenn es in zu geringer Menge zugegen ist. Bei jeder Abänderung dieser Verhältnisse bilden sich verhältnißmäßige Mengen beider Verbindungen, von der Art der beiden Extreme, nämlich 1) demjenigen, wo das ganze Beste durch das Tropfbare zur Auflösung, und 2) demjenigen, wo das Tropfbare zum Uebergange in den festen Aggregatzustand gebracht werden kann.

Wenn durch Abdunsten die Menge der Flüssigkeit vermindert, oder ihre auflösende Kraft durch eine Erniedrigung der Temperatur geschwächt wird; so scheidet ein Theil des Salzes sich ab und krystallisirt sich, und die tropfbare Flüssigkeit, die im Zustande der Sättigung zurückbleibt, setzt der Wirksamkeit, vermöge deren das sich abscheidende Beste darnach strebt, einen Theil des Wassers bei sich zu behalten, nur einen geringen Widerstand entgegen: dadurch wird die symmetrische Anordnung der festen Theile befördert, aber auch abgeändert.

Dieses zwischen den Salztheilchen befindliche Wasser verliert, durch die Einwirkung, die es von ihnen erleidet, seine Tropfbarkeit, ohne daß man es in diesem Zustande ganz streng mit dem Eise vergleichen könnte, in welchem die wechselseitige Verwandtschaft eine Anordnung, wodurch sein Umfang vergrößert wird, hervorgebracht hat: es dient durch seine vermittelnde Wirksamkeit dazu, die Grundtheilchen zu großen Krystallen zu vereinigen, da sie sonst, ihrer wechselseitigen Verwandtschaft zufolge, bloß isolirte viel

kleinere Massen bilden könnten; so daß nach der Austreibung des Wassers durch irgend ein Mittel die Gestalt des Krystalls zerstört ist, und die salzige Substanz zu weit kleineren Massen wird, deren gegenseitige Verwandtschaft keinen Erfolg weiter hervorbringt, bis ihre Cohäsionskraft von neuem durch Wasser oder Wärme überwogen wird.

35. Dieses vermittelnde Wasser ist nicht zu jeder Krystallisation nothwendig, denn es giebt viele Krystalle, vorzüglich unter den schwer auflöselichen Substanzen, die gar kein Wasser aufzunehmen, oder doch nur eine sehr geringe Menge davon zu enthalten scheinen. Es giebt einige Körper, die sowohl mit Beibehaltung einer gewissen Menge von Krystallisationswasser, als auch ohne Beihülfe dieses Wassers, sich krystallisiren zu können scheinen; doch ist dieser Umstand hinlänglich, um die Gestalt ihrer Krystalle abzuändern: denn es ist wahrscheinlich, daß von dieser Ursache die Ungleichheit in der Krystallenform zwischen dem wasserlosen schwefelsauren Kalk, und zwischen dem schwefelsauren Kalk *), dergleichen, wie Haüy muthmaßt, zwischen dem Arragonit und den übrigen Arten des kohlensauren Kalks herrühre **).

*) *Traité de Miner.* Tom. IV. p. 348.

**) Der wasserlose schwefelsaure Kalk (*la chaux sulfatée anhydre*) ist der von Klaproth untersuchte sogenannte *Muriacit*; *Werners Anhydrit*; m. s. Klaproths Beiträge, I. 307. *Arragonit*, eine von Karsten aufgenommene Benennung einer besondern Varietät der Kalkspathe; die wenig oder gar kein Krystallisationswasser enthält. Nach Buchholz enthält er 0,04 Wasser, und der gewöhnliche Kalkspath nach Bergmann 0,11. F.

Es scheint, als wenn die mit einer beträchtlichen Cohäsionskraft versehenen Salze weit weniger Wasser an sich halten, als diejenigen, denen sie nur in geringem Maaße beivohnt; in der That muß die gegenseitige Verwandtschaft der Salztheilchen ein Hinderniß ihrer Wirksamkeit gegen das Wasser seyn: daher kommt es, daß manche Salze viel Wasser in sich enthalten, und dennoch nur eine geringe Wirksamkeit auf dasselbe äußern können, wie man es an mehreren bemerkt, die von Natur effloresciren, das heißt, ihr Krystallisationswasser leicht an die Luft abtreten. Eine stärkere Wirksamkeit gegen diese Flüssigkeit mit einer schwachen Cohäsion verbunden, giebt ihnen die Eigenschaft der Zerfließbarkeit.

Dieses nur durch eine geringe Wirksamkeit zurückgehaltene Wasser, trägt nur zu einigen Eigenschaften in solchen salzigen Substanzen bei, deren Bestandtheile eine bei weitem stärkere Wirksamkeit gegen einander äußern: es ist mehr ein Zwischenmittel, welches die von der Cohäsionskraft herrührenden Erscheinungen abändert, als ein Theil der Substanz; allein dieses Zwischenmittel trägt viel zu den Erscheinungen der Krystallisation bei, die man von denen unterscheiden muß, welche von der Wirksamkeit der Substanzen, vermöge ihrer besondern Verwandtschaft gegen andere herrühren. Daher kommt es, daß die Umstände bey der Krystallisation große Veränderungen in der Gestalt der Krystalle hervorbringen können, ob sie gleich auf die übrigen Eigenschaften der Substanz keinen Einfluß äußern, und man würde wahrscheinlich wenig Uebereinstimmung zwischen der Gestalt finden, welche eine durch die Wärmotropfbar gewordene annehmen würde, wenn man sie all-

mählig so erkalten läßt, daß ihre Grundtheilchen eine symmetrische Anordnung annehmen können, und zwischen einer durch Auflösen im Wasser bewirkten Krystallisation.

Die Beförderungsbursachen der Tropfbarkeit vermindern auch sogar alsdann noch die Cohäsionskraft, wenn die Körper zum festen Aggregatzustande gelangt sind. Daher rührt es, daß diejenigen Salze, welche viel Wasser in der Zusammensetzung ihrer Krystalle enthalten, durch die Wärme leicht wieder die Tropfbarkeit annehmen; man unterscheidet dieses Tropfbarwerden, welches man das Schmelzen im Krystallisationswasser nennt, von der bloß durch die Kraft der Wärme herrührenden Schmelzung: jenes findet bei solchen Salzen nicht statt, die eine beträchtliche Cohäsionskraft besitzen, und bei ihrer Krystallisation wenig Wasser an sich behalten haben.

Die wechselseitige Einwirkung zweier Substanzen bringt also Wirkungen hervor, die denen, welche von der gegenseitigen Wirksamkeit der Grundtheilchen einer jeden herrühren, ähnlich sind. Diese beiderlei Arten von Wirkungen haben in ihrem Verhältnisse gegen die Kraft, welche die Auflösung verursacht, einen Einfluß auf einander.

Viertes Kapitel.

V o n d e r V e r b i n d u n g.

36. Ich habe in den vorigen Kapiteln zuerst die Wirkungen der gegenseitigen Anziehung, aus welcher die Cohäsion der Grundtheilchen entsteht, und hernach die-

jenigen betrachtet, die von der entgegengesetzten Wirksamkeit der Cohäsionskraft und einer nach Zerstörung derselben strebenden tropfbaren Flüssigkeit herrühren; aber jede chemische Wirksamkeit zwischen zwei verschiedenen Substanzen bewirkt einen ähnlichen Erfolg, wie die gegenseitige Verwandtschaft gleichartiger Grundtheilchen: sie bildet eine Vereinigung, die das Erzeugniß ihrer wechselseitigen Verwandtschaft, und nach der Kraft dieser Wirksamkeit, und nach dem ihr entgegengesetzten Widerstande verschieden ist; oder sie strebt wenigstens darnach, sie zu bilden. Dieser Vereinigung zweier Substanzen, so wie dem Acte, wodurch sie hervorgebracht wird, giebt man den Namen der Verbindung (*combinaison*).

Hieraus folgt, daß die Auflösung eine wahre Verbindung ist, und daß auch ihre schwächste Wirksamkeit von eben derselben Ursache wie die Verbindung herrührt: der einzige Unterschied zwischen beiden beruht auf dem Gesichtspunkte, woraus man sie ansieht. Bei der Auflösung richtet man seine Aufmerksamkeit vorzüglich auf die Tropfbarkeit, die ein fester Körper durch die Verbindung erhält, und besonders auf die Gleichförmigkeit in den Theilen der zusammengesetzten tropfbaren Flüssigkeit; eben das läßt sich auch auf die gasförmige Auflösung anwenden. Bei der Verbindung betrachtet man vorzüglich die übrigen Eigenschaften des gebildeten Verbundenen, die aus der Vereinigung seiner Bestandtheile entspringen, indem man sie mit denen vergleicht, welche die jetzt verbundenen Substanzen vorher einzeln besaßen: am häufigsten rührt die Auflösung nur von einer schwachen Verbindung her, wodurch

die charakteristischen Eigenschaften des aufgelöseten Körpers nicht verschwunden sind.

Aus den bisherigen Betrachtungen folgt, daß wir bei der Verbindung eben dieselben Gesetze wiederfinden müssen, die wir bei der chemischen Wirksamkeit, wodurch die Auflösung hervorgebracht wird, bemerkt haben.

Weil jede wechselseitige Wirksamkeit eine Verbindung hervorbringt; so entspringen alle chemischen Eigenschaften, die eine Substanz auszeichnen, aus ihren Verwandtschaften, oder aus ihrem Bestreben nach Verbindung mit den übrigen Substanzen; und alle Erscheinungen, zu welchen sie beiträgt, hängen von den Verbindungen ab, in welche sie eintritt, oder aus denen sie sich entfernt; so daß in der Verbindung, die das Resultat aller chemischen Wirksamkeit ist, die allgemeine Ursache der hervorgebrachten chemischen Erfolge, oder der Erscheinungen liegt, zu deren Erklärung man dadurch gelangt, daß man sie unter einander vergleicht, um ihre gegenseitige Abhängigkeit von einander aufzufinden, und daß man sie in ihren Beziehungen gegen alle von ihnen herrührenden Verbindungen betrachtet.

37. Unter den Verwandtschaften einer Substanz befindet sich zuweilen eine, welche hervorsticht und ihr einen eigenthümlichen Charakter ausprägt; und die meisten Eigenschaften, die sie besitzt, hängen nur von derselben ab. Diese herrschenden, hervorstechenden Verwandtschaften dienen vorzüglich dazu, die chemischen Eigenschaften der verschiedenen Substanzen, und die chemischen davon herrührenden Erscheinungen in gewisse Abtheilungen zu bringen: so zeichnen sich die brennbaren Substanzen durch ihre Verwandtschaft zum Sauerstoff aus: die wechselseitige Ver-

wandschaft der Säuren und Alkalien macht die Acidität und Alkalität aus: eben deswegen sind diese Verwandtschaften und ihre Wirkungen der Hauptgegenstand chemischer Betrachtungen.

Die charakteristische Verwandtschaft setzt in den beiden Bestandtheilen der Verbindung (und was ich von zweien sage, muß von allen gelten, die in eine zusammengesetztere Verbindung zusammentreten), Eigenschaften voraus, wodurch sie einander widerstreitend sind; so daß die eine nur auf Kosten der andern herrschend seyn kann, und daß eine Gleichheit der Kraft einen Zustand bewirkt, worin man weder das Auszeichnende der einen noch der andern gewahr wird: eben diesen Zustand nennt man den neutralen, und man findet ihn nicht bloß bei der wechselseitigen Wirkung zwischen Säuren und Alkalien, sondern bei der wechselseitigen Einwirkung aller sich widerstreitenden Kräfte.

38. Wenn man dasjenige betrachtet, was sich bei der gegenseitigen Verbindung zweier widerstreitenden Substanzen, z. B. einer Säure und eines Alkali, der Beobachtung darbietet; so findet man, daß die Acidität in dem Maße abnimmt, in welchem die Menge des Alkali sich vermehrt, und man gelangt zu einem Grade der Sättigung, wo Acidität und Alkalität gleichmäßig verschwunden und latent geworden sind; wenn man indessen noch immer mehr Alkali hinzusetzt, so kommt der Charakter desselben wieder zum Vorschein, und wird immer mehr herrschend. Man sieht daher

a) daß Acidität und Alkalität sich gegenseitig sättigen, und daß sie, nach dem Verhältnisse zwischen beiden, worin die Verbindung vorgeht, wechselseitig hervorstechend wer-

den können: es giebt kein Hinderniß, keinen Aufenthalt in dem Gange der Verbindung, und der dieselbe begleitenden Sättigung, wenn nicht etwa die Cohäsionskraft oder die Elasticität eine Abscheidung bewirken, bei welcher sich die Verhältnisse durch eine dieser beiden Bedingungen bestimmt finden.

b) Daß die sauren und alkalischen Eigenschaften nach dem Grade der Sättigung zwischen der Säure und dem Alkali abnehmen, so daß man in dieser chemischen Wirksamkeit, die sich mit der meisten Kraftfülle äußert, eben dieselben Eigenthümlichkeiten wieder findet, die wir bei dem schwächsten Grade derselben, der die Auflösung hervorbringt, oben bemerkt haben (14).

39. Die Chemiker, darüber betroffen, daß sie bei mehreren Verbindungen bestimmte Verhältnisse zwischen den Bestandtheilen fanden, haben es oft für eine allgemeine Eigenschaft der Verbindungen angesehen, daß sie sich nur bei unveränderlichen Verhältnissen bilden könnten; so daß die gleichartige Substanz, welche daraus entsteht, wenn ein Neutralsalz noch einen Ueberschuß von Säure oder Alkali erhält, nach ihnen eine Auflösung des Neutralsalzes in einem freien Theile von Säure oder Alkali ist.

Diese Annahme beruht bloß auf einer Unterscheidung zwischen der Auflösung und der Verbindung, und man verwechselt dabei die Eigenschaften, die eine Trennung verursachen, mit der Verwandtschaft, welche die Verbindung bewirkt; aber man muß die Umstände kennen lernen, welche die Trennungen der Verbindungen in einem gewissen Zustande verursachen können, und welche dadurch die

Wirkungen des allgemeinen Verwandtschaftsgesetzes einschränken.

Nicht immer geht die Ausscheidung gerade auf dem Punkte der Neutralisation vor: das gesäuerte weinsteinsäure Kali (Weinstein) scheidet sich leichter aus und krystallisirt sich leichter, als das neutrale weinsteinsäure Kali: wird man behaupten, daß das letzte durch den Ueberschuß an Säure in Auflösung gehalten wird? ich glaube mich für jetzt auf dieses Beispiel einschränken zu können.

40. Zufolge des eben Auseinandergesetzten muß man zwei Arten von Sättigung unterscheiden *), die eine ist die Gränze der chemischen Wirksamkeit, welche eine Substanz unter gegebenen Umständen gegen die andere äußern kann; so sagt man z. B. daß Wasser mit einem Salze gesättigt ist, wenn es nicht mehr davon auflösen kann, obgleich weder die Eigenschaften des Wassers noch des Salzes eine Sättigung erlitten haben: die zweite ist derjenige Punkt, wo die widerstreitenden Eigenschaften zweier Substanzen durch einander unmerklich geworden sind, und sich in einem Gleichgewichte befinden, wodurch jener Zustand der Indifferenz, den man die Neutralisation nennt, hervorgebracht wird; diese zweite Art der Sättigung trifft selten mit der ersten in demselben Punkte zusammen.

Wenn sich eine Verbindung gebildet hat, so werden ihre beiden Bestandtheile nach dem Verhältnisse ihrer gegenseitigen Verwandtschaft und ihrer respectiven Mengen darin zurückgehalten; so daß, dem allgemeinen Gesetze der

*) Ueber den Begriff der Sättigung vergleiche man den Zusatz am Ende dieses Kapitels. F.

chemischen Wirksamkeit gemäß, wenn einer von beiden herrschend ist, sein überschüssiger Theil von der widerstehenden Substanz um desto schwächer zurückgehalten wird, je beträchtlicher der Ueberschuß ist: da aber im neutralen Zustande die Wirksamkeit jedes Bestandtheils gegen die andere, widerstehende Substanz bei weitem noch nicht erschöpft ist; so wird daraus begreiflich, wie ein Neutralisalz die auflösende Kraft des Wassers aushalten kann, ohne daß sich sein Verbindungszustand abändert: wenn indessen bei der Einwirkung, welche das Wasser gegen jeden der beiden Bestandtheile äußert, eine große Ungleichheit stattfindet, und wenn die Wirksamkeit, welche beide vereinigt, nicht sehr kraftvoll ist; so kann jene Einwirkung des Wassers beträchtliche Veränderungen in der Verbindung hervorbringen, wie ich bei der Untersuchung über die Wirksamkeit der Auflösungsmittel genauer zeigen werde.

41. Die Cohäsionskraft setzt der kraftvollen Wirksamkeit, welche die Verbindungen hervorbringt, eben so, wie sie es bei der Auflösung thut, einen Widerstand entgegen; so daß man keinesweges daraus, weil eine Verbindung nicht zu Stande kommen kann, den Schluß machen darf, zwei Substanzen hätten keine gegenseitige Verwandtschaft zu einander. Selbst die noch so fein zertheilte Alaunerde kann nicht unmittelbar durch die Essigsäure aufgelöst werden: wenn man aber eine Auflösung von schwefelsaurer Alaunerde, mit der Auflösung eines Salzes mischt, worin Essigsäure enthalten ist; so kann diese Verbindung zur Wirklichkeit gelangen, und sich behaupten: bloß die Cohäsionskraft, welche die Grundtheilchen der Alaunerde vereinigte, war es also, was sich unter den vorigen Umständen

der Verbindung widersehen konnte. Alle Säuren können die Kiesel Erde aufgelöst halten, wenn sie vorläufig durch ein Alkali aufgelöst gewesen ist: wenn man aber durch Austrocknung die Grundtheilchen der Kiesel Erde einander wieder näher bringt, so widersezt sich die nach ihrer Vereinigung strebende Cohäsionskraft ihrer Auflösung in den Säuren, außer der Flußspathsäure.

43. Aus dem Bisherigen folgt, daß die stärkste chemische Wirksamkeit sich, eben so wie die schwächste, im Verhältnisse mit der gegenseitigen Verwandtschaft der Substanzen und mit den im Wirkungskreise befindlichen Mengen derselben äußert, daß die Wirksamkeit im Verhältnisse mit der Sättigung abnimmt, daß es also keinen Punkt giebt, für welchen sie Mengenverhältnisse zwischen den Bestandtheilen bestimmt; sondern daß man in den ihr entgegenwirkenden Kräften die Gränzen so wohl für die Mengenverhältnisse in den von ihr gebildeten Verbindungen, als für ihre eigene Stärke wird auffuchen müssen: endlich muß man auch zweierlei Erfolge der chemischen Wirksamkeit unterscheiden, den einen, vermöge dessen eine wechselseitige Sättigung erfolgt, und den zweiten, welcher Veränderungen des Dichtigkeitszustandes hervorbringt.

Wenn zwei Substanzen eine chemische Wirksamkeit gegen einander äußern; so erleiden diejenigen Eigenschaften, welche von der sie vereinigenden Verwandtschaft herühren, und die in der That in nichts anderem bestehen, als nur in ihrem wechselseitigen Bestreben zu der Verbindung unter den verschiedenen Umständen, worin sie sich befinden können, eine Sättigung, die mit der gegenseitigen Wirksamkeit im Verhältnisse steht: d. h. sie werden gebun-

den, und erscheinen bei jeder der beiden Substanzen nur in dem Maasse wieder, als ihre Wirksamkeit die Wirksamkeit der andern überwiegt, oder Freiheit erlangt.

Diejenigen Eigenschaften hingegen, die vom Dichtigkeitßzustande *) abhängen, verändern sich zugleich mit diesem Zustande, der zuweilen zwischen den Zuständen der beiden sich verbindenden Substanzen das Mittel hält, da unter andern Umständen die eine Substanz der andern ihren Zustand mittheilt; doch mit Modificationen, die von dieser neuen Vereinigung abhängen. Bei dieser Art des Erfolgs giebt es keine Sättigung: man wird dabei bloß die wechselseitige Wirksamkeit der Grundtheilchen gewahr, die nach der Stärke ihrer Verwandtschaft zu einander, und nach ihrem Verhältnisse gegen den Wärmestoff, eine mehr oder minder große Verdichtung erleiden, und mehr oder weniger Neigung zur Festigkeit, zur Tropfbarkeit, oder zur Ausdehnbarkeit erhalten: diese wechselseitige Wirksamkeit bringt Folgen hervor, die mit den mechanischen Wirkungen viele Aehnlichkeit haben.

So bewirkt also eben dieselbe Ursache zwei Reihen von Eigenschaften, die man als besondere Kräfte ansehen muß, welche zu den chemischen Erscheinungen beitragen, oder Wirkungen dabei hervorbringen, die sich einander ersetzen und aufheben.

Eine dieser beiden Kräfte kann gegen die andere so viel Uebergewicht besitzen, daß die eine nicht eher zu wirken beginnt, bis die andere geschwächt ist: so findet man

*) Constitution. Man vergl. Berthollets eigene Erklärung dieses Ausdrucks, S. 5, No. 2. F.

an dem verdichteten Thone keine einzige von den Eigenschaften, die ihn auszeichnen, bis man die Cohäsionskraft, welche seine Grundtheilchen vereinigt, aufgehoben hat.

Die wegen ihrer kräftigen Wirksamkeit bemerkenswerthen Substanzen besitzen außer den hervorstechenden Verwandtschaften, worin die Quelle ihrer charakteristischen Eigenschaften liegt, auch noch abgeleitete (*sécondaires*), die ihnen andere Eigenschaften verleihen, und ebenfalls gleiche Gesetze der Sättigung befolgen; aber die Wirkungen derselben verschwinden, wenn sich die höhere Verwandtschaft in ihrer Kraft äußern kann.

Wir wollen jetzt bei den Beziehungen der Säuren gegen die Alkalien, die gegenseitige Wirksamkeit solcher Substanzen, die sich mit einander verbinden, und deren Eigenschaften sich wechselseitig sättigen, genauer untersuchen.

Z u s a m m e n f a s s u n g.

U e b e r d e n B e g r i f f d e r S ä t t i g u n g.

Man muß Sättigung im weiten und im engern Sinne von einander unterscheiden.

Im weitem Sinne verstehen wir darunter den Stillstand der chemischen Wirksamkeit, d. h. der Zustand, in welchem sich eine Mischung befindet, so bald sie völlig gleichartig geworden ist, das Verhältniß ihrer Bestandtheile sey welches es wolle. Ich habe mich umständlicher über diesen Begriff in den Zusätzen zu der Uebersetzung der *Recherches etc.* S. 320-326. erklärt, und empfehle das dort Gesagte, und die von die-

fem Begriff gemachten Anwendungen der Aufmerksamkeit des Lesers. Denn ob sich gleich diese Bestimmung des Begriffs sehr von dem gewöhnlichen Sprachgebrauche entfernt, so scheint sie mir doch für die Theorie unentbehrlich. Ich würde übrigens das Wort gern aufopfern, wenn mir Jemand ein besseres nachweißen könnte; ich selbst habe mir vergebens viel Mühe gegeben, ein solches zu finden. Um über das Wort richtig zu urtheilen, betrachte man die Sache in einem bestimmten Falle. Man nehme an, daß zu einer Säure A, zwei alkalische Stoffe B und C in beliebigem Verhältnisse, nur in so geringer oder so großer Menge hinzugesetzt werden, daß keine Neutralität entstehen kann. Haben sich alle drei Bestandtheile zu einer völlig gleichartigen Flüssigkeit gemischt, so kann man sie ansehen, als eine Vermischung zweier Verbindungen AB, und AC, indem sich die Säure zwischen den beiden Alkalien im Verhältnisse ihrer chemischen Momente (Anm. zu S. 18.) theilt. Ich finde keinen schicklicheren, und selbst verständlicheren Ausdruck, den Zustand der beiden Verbindungen AB und AC zu bezeichnen, als wenn ich sage: die Alkalien B und C sind in gleichem Grade mit der Säure A gesättigt; oder auch umgekehrt: die Säure ist in gleichem Grade mit den beiden Alkalien gesättigt; oder: die beiden Verbindungen AB und AC stehen auf einer und derselben Stufe der Sättigung; u. dgl. m.

Im engeren Sinne bedeutet Sättigung das, was man gewöhnlich so nennt; nämlich ein Paar auf eine eigene charakteristische Art sich auszeichnende Stufen der allgemeinen Sättigung. Solcher giebt es besonders zweie: 1. diejenige, die sich durch ein unveränderliches Verhältniß der Bestandtheile auszeichnet, von welcher Art alle Niederschläge und Krystallisationen sind; 2. diejenige, die sich durch Bindung gewisser hervorstechender Eigenschaften der Bestandtheile auszeichnet, d. i. die Stufe der Neutralität.

Wer sich mit theoretischen Speculationen beschäftigt, kommt sehr häufig in den Fall, für einen allgemeinen, noch nicht gangbaren Begriff, von welchem man im gemeinen Sprachgebrauche nur besondere Bestimmungen benannt hat, ein Wort prägen zu müssen; und wenn man sich die Mühe nehmen will, die wissen-

schaftlichen Terminologien durchzulaufen, so wird man finden, daß man fast überall dem speciellen Worte des gemeinen Sprachgebrauchs, den allgemeinen Begriff untergelegt hat. So bezeichnen jetzt die Wörter Wärme, Gleichgewicht, Kraft, Tag (24 Stunden), Raum (der unendliche) 2c. 2c. allgemeine für die Theorie richtige Begriffe, da sie ursprünglich nur gewisse nähere Bestimmungen dieser Begriffe bezeichneten. Und alle diese Wörter behalten neben dem allgemeinen Begriffe, auch noch ihre ursprünglichen besondern Bedeutungen bei, ohne daß daraus Mißverständnisse entstehen. Ich glaube daher, daß ich bei der obigen Bestimmung des allgemeinen Begriffs der Sättigung, die allgemeine Analogie wissenschaftlicher Terminologie für mich habe, und daß aus dem doppelten Gebrauche des Wortes eben so wenig Mißverständnisse als in andern ähnlichen Fällen zu befürchten sey.

ist, mit dem Namen chemisches Moment *) bezeichnet. Nach dieser Erklärung sind die in Wirksamkeit gesetzten Momente der Sättigung proportional, welche sie in der Substanz, womit sie sich verbinden, hervorzubringen vermögen.

Eine Säure ist also desto stärker, je eine größere Menge von Alkali sie bei gleichem Gewichte sättigen kann: eben dasselbe Verhältniß der Stärke wird unter den Säuren vorhanden seyn, wenn ihre Wirksamkeit die Cohäsionskraft überwältigen soll, und man muß dasjenige, was über die wechselseitige Wirksamkeit eines tropfbaren und eines festen Körpers gesagt ist, auf sie anwenden, nur mit den folgenden Modificationen.

49. Zuvörderst muß man die Stärke einer Säure, welche durch ihr Sättigungsvermögen gemessen wird, von ihrer Energie, die von der Concentration abhängt, unterscheiden: eine gleichartige Flüssigkeit, wie das Wasser, besitzt immer eine gleiche auflösende Kraft bei einerlei Höhe der Temperatur; eine Säure aber kann in eine größere oder kleinere Menge von Wasser ausgedehnt seyn, und dadurch kann diejenige Menge von ihr, die sich im Wirkungsraume befinden kann, so sehr vermindert werden, daß eben dieselbe Säure jetzt nicht mehr im Stande ist, die Cohäsionskraft zu besiegen, zu deren Ueberwältigung sie in einem mehr concentrirten Zustande hinreichen würde: gewöhnlich nennt man in dieser Bedeutung eine Säure schwach oder stark.

*) Man vergl. die Anm. zu S. 18.

Zweitens erlangt die Verbindung einer Säure mit einer Grundlage eine mehr oder weniger große Cohäsionskraft. Diese bei einer Verbindung eintretende Cohäsionskraft ist gewöhnlich auf dem Neutralisationspunkte am stärksten; doch findet sie sich auch zuweilen auf einem andern Punkte der Sättigung.

50. Aus den vorigen Bemerkungen folgt a) daß man alle diejenigen Substanzen zu den Säuren rechnen muß, welche die Alkalien sättigen, und deren Eigenschaften latent machen können, so wie man alle diejenigen zu den Alkalien zählen muß, die bei ihrer Verbindung die Acidität sättigen können.

b) Daß das Sättigungsvermögen als das Maas für diese Eigenschaft, dazu dienen muß, eine Tafel der Säuren, so wie auch der Alkalien, in Ansehung ihrer comparativen Kraft zu bilden.

Die Verwandtschaft zeigt bei der Verbindung der Säuren mit den Alkalien zwei sehr verschiedene Folgen, nämlich die Sättigung, und zugleich die gegenseitige Wirksamkeit, von welcher die Cohäsionskraft herrührt: vermöge der ersten verschwinden die einander widerstreitenden Eigenschaften; vermöge der zweiten hingegen erhalten diejenigen Eigenschaften, die von dem Abstände der Massentheilchen unter einander abhängen, eine Verstärkung; denn die Cohäsionskraft ist in den salzigen Verbindungen stärker, als sie in ihren einzelnen Bestandtheilen war.

51. Man findet also in den neutralen Verbindungen nicht mehr die charakteristischen Eigenschaften ihrer Bestandtheile: sondern die Eigenschaften dieser Verbindungen, so lange sie in ihrer Integrität bestehen, rühren fast gänzlich

lich von der wechselseitigen Verwandtschaft zwischen den Massentheilen der Verbindung her: dahin gehören die Schmelzbarkeit, die Flüchtigkeit, die Feuerbeständigkeit, die Härte, die Eigenheiten der Krystallisation, das specifische Gewicht. Da aber die Eigenschaften der Verbindungen, die von der Cohäsion ihrer Massentheile abhängen, in einer nothwendigen Beziehung auf die Eigenschaften der Bestandtheile stehen; so werde ich im Folgenden auszumitteln suchen, von welcher Art diese Beziehung ist, und unter welchen Bedingungen sie Abänderungen leidet.

Ich werde in den folgenden Kapiteln durch die Cohäsionskraft der Massentheile, oder auch der Bestandtheile selbst, alle von ihr abhängende Erscheinungen erklären, die man bisher mit den Wirkungen der chemischen Verwandtschaft, welche Sättigung bewirkt, verwechselt hat; ich werde mich aber darauf beschränken, hier diese Kraft als die Ursache vorgehender Abscheidungen zu betrachten, ohne auf dem Umstande Rücksicht zu nehmen, daß die stärkste Wirkung nur bei einem bestimmten Grade der Sättigung statt findet.

Durch die Untersuchung: ob die in diesem Kapitel aufgestellten Grundsätze genau den Erscheinungen entsprechen, welche die wechselseitige Einwirkung der Säuren und Alkalien in einander zeigen, wird sich ihre Richtigkeit und Wahrheit am ungezweifeltsten beweisen lassen.

Z w e i t e s K a p i t e l.

Von der Wirksamkeit einer Säure gegen eine neutrale Verbindung.

52. Wir haben so eben gesehen, daß alle Säuren die Eigenschaft besitzen, die Alkalien zu sättigen, und mit denselben eine neutrale Verbindung zu bilden, daß aber ungleiche Mengen davon zur Hervorbringung dieses Erfolges nöthig waren; so daß jede Säure, bei gleichem Gewichte, ein eigenthümliches Sättigungsvermögen für jede Art von Alkali hat.

Wenn zu der Auflösung eines Neutralsalzes eine Säure hinzugesetzt wird, oder wenn man vermittelt einer Säure die Auflösung desselben bewirkt; so wirkt die hinzugesetzte Säure mit der schon in der Verbindung befindlichen gemeinschaftlich: beide wirken auf die alkalische Grundlage, jede im Verhältnisse ihres Moments, als wenn die Verbindung (zum Neutralsalze) gar nicht vorhanden gewesen wäre. Beide gelangen zu einerlei Sättigungsgrade; so daß die gemeinschaftliche Sättigung derjenigen gleich ist, welche man erhalten haben würde, wenn man eine solche Menge von einer einzigen Säure angewandt hätte, daß sie durch ihr Sättigungsvermögen den beiden jetzt in Wirksamkeit gesetzten gleich gekommen wäre.

Man kann also nicht sagen, wenn sonst alle Umstände gleich bleiben, daß die eine Säure eine andere aus der Grundlage, womit sie verbunden war, austreibe, sondern sie nimmt an der gegen die Grundlage geäußerten Wirksamkeit Theil, um die Sättigung im Verhältnisse der an-

Zweiter Abschnitt.

Von der Acidität und Alkalität.

Erstes Kapitel.

Von der gegenseitigen Wirksamkeit der Säuren und Alkalien.

44. Unter den mit einer starken wechselseitigen Verwandtschaft begabten Substanzen, verdienen die Säuren und Alkalien besonders ausgezeichnet zu werden; wegen ihrer kraftvollen Wirksamkeit, wegen der zahlreichen von ihnen gebildeten Verbindungen, und wegen des Einflusses, den sie sowohl auf die Erscheinungen der Natur, als auf die Arbeiten der Künste haben, so daß sie uns vorzüglich die Materialien geliefert haben, aus welchen man Grundsätze für die Wissenschaft ableiten konnte. Ich werde daher bei der Untersuchung ihrer chemischen Wirksamkeit besonders verweilen.

Man kann die Säuren und Alkalien aus verschiedenen Gesichtspunkten betrachten: z. B. aus dem Gesichtspunkte ihrer Zusammensetzung, der Modificationen, die sie bei einer Veränderung des Aggregatzustandes erleiden, und der Verschiedenheiten, die sich in dieser Rücksicht unter ihnen finden; oder unter dem Gesichtspunkte der wechselseitigen Wirksamkeit, die sie als Säuren und als Alkalien aus

fern. – Ich beschäftige mich hier bloß mit der wechselseitigen Außerung der allen Säuren und Alkalien gemeinschaftlichen Eigenschaften der Acidität und Alkalität.

45. Es giebt Substanzen, die sich gegen alkalische Grundlagen als Säuren, und gegen die Säuren als Alkalien verhalten; von dieser Art sind die meisten Metall-Oxyde: man kann sie in solchen Fällen zu den Säuren rechnen, wo sie deren Verbindungen ausüben, und wieder zu den Alkalien, wenn sie sich mit den Säuren verbinden; indessen ist diese Aehnlichkeit nur unvollständig, und kann nicht zur Klassification ihrer Eigenschaften dienen. Auch giebt es andere Substanzen, bei welchen die sauren oder alkalischen Eigenschaften so schwach sind, daß sie ihnen keinen hervorstechenden Charakter einprägen: diese Substanzen müssen nach ihren besondern Eigenschaften untersucht werden. Ueberhaupt aber ist das, was von der chemischen Wirksamkeit der Säuren und Alkalien gesagt werden kann, anwendbar auf jede chemische Wirksamkeit, die durch ihre Energie eine Sättigung auszeichnender Eigenschaften hervorbringt.

46. Der auszeichnende Charakter der Säuren besteht darin, daß sie durch ihre Vereinigung mit den Alkalien Verbindungen bilden, in welchen man weder die Eigenschaften der Acidität, noch der Alkalität weiter findet, wenn die Mengenverhältnisse zwischen der Säure und dem Alkali so getroffen sind, daß sie den Sättigungsgrad geben, den man die Neutralisation nennt.

Die Acidität und Alkalität sind also zwei auf einander sich beziehende Gränzen einer gewissen Art von Verbindung; allein die Säuren und Alkalien haben, wie an-

dere Körper, Eigenschaften, die von der wechselseitigen Wirksamkeit ihrer Massentheilchen herrühren, und den Erfolg ihres gegenseitigen Bestrebens zur Verbindung modificiren können: diese Eigenschaften erfahren keine Sättigung; aber sie erleiden nach dem jedesmaligen Zustande, worin die zusammengesetzten Massentheilchen, die in dieser Rücksicht in die Stelle der einfachen Massentheilchen treten, sich befinden, eine Verstärkung oder Schwächung.

Man wird daher sorgfältig die Wirkungen der Sättigung von denen unterscheiden müssen, die aus der wechselseitigen Wirksamkeit der Massentheile der Verbindung entspringen. So muß man bei einer Säure und einem Alkali ihr wechselseitiges Bestreben zur Verbindung, unterscheiden, von den Wirkungen ihrer Flüchtigkeit, Feuerbeständigkeit, ihrer Cohäsion und ihres specifischen Gewichts.

Eine Säure hat außer ihrer Verwandtschaft zu den Alkalien noch andere Nebenverwandtschaften, wodurch sie sich von den übrigen Säuren unterscheidet; aber ihre Verwandtschaft zu den Alkalien äußert die größte Wirksamkeit, und bringt ihre vornehmsten Eigenschaften hervor: so bald sie diese zu befriedigen vermag, giebt sie alle Verbindungen auf, die sie vermöge ihrer übrigen Verwandtschaften hat bilden können; so daß man jene als eine herrschende Verwandtschaft ansehen kann, welche ihr ihren Charakter ausprägt.

47. Hieraus folgt, daß der erste Gegenstand, auf welchen man bei der Vergleichung der Säuren seine Aufmerksamkeit richten muß, die Stärke ist, womit sie die Acidität, welche ihren unterscheidenden Charakter ausmacht, äußern können. Nun hat man aber einen Maassstab für

diese Kraft an der Menge, die von einer jeden Säure erforderlich ist, um einerlei Wirkung hervorzubringen, nämlich um eine bestimmte Menge von einerlei Alkali zu sättigen. Das Sättigungsvermögen jeder Säure, als das Maas für ihre Acidität, giebt also die comparative Kraft der Verwandtschaft an, von welcher sie herrührt; aber die besondern Eigenschaften jeder Verbindung müssen sich aus den Eigenschaften ihrer Elemente ableiten lassen, die bloß eben durch den Act der Verbindung modificirt sind.

In der That bringen sämtliche Säuren einerlei Resultat hervor, und äußern einerlei Kraft, die Alkalien zu neutralisiren; allein bei Vergleichung der zur Sättigung von Alkalien nöthigen Menge, zeigt es sich, daß ihre Acidität nicht gleich stark ist; man bemerkt, daß von jeder Säure mehr oder weniger erforderlich ist, um einerlei Erfolg hervorzubringen; in diesem Punkte ist die Energie ihrer Verwandtschaft ungleich.

Man kann also sagen, daß die Verwandtschaft der verschiedenen Säuren gegen einerlei alkalische Grundlage im umgekehrten Verhältnisse mit der ponderablen Menge steht, die von einer jeden zur Neutralisation einer gleichen Menge von einerlei alkalischer Grundlage nothwendig ist: wenn man aber die Mengen (verkehrt) nach der Verwandtschaft proportionirt, so erhält man gleichen Erfolg; so daß die in Wirksamkeit gesetzte Kraft von der Verwandtschaft und von der Menge zugleich abhängt, und daß sich die eine durch die andere ersetzen läßt.

48. Ich habe dieses Vermögen eine Sättigung zu bewirken, diese Stärke, die aus der wägbaren Menge einer Säure und aus ihrer Verwandtschaft zusammengesetzt

der neutralen Substanzen betrachtet haben, sehr vermehrt werden; um sie unter die oben erwähnten Umstände zu bringen, muß man den Ueberschuß von Säure oder Alkali, welcher sich der Krystallisation widersetzt, zum Verschwinden bringen.

Zuweilen ist die durch die Cohäsionskraft ausgeschiedene Substanz nicht eine einfache Verbindung zwischen der einen Säure und der alkalischen Grundlage; sondern sie besteht aus gewissen Verhältnismengen beider Säuren und der alkalischen Basis, welche gerade in diesem Verhältnisse eine Unauflöslichkeit besitzen, wodurch ihre Abscheidung bewirkt wird, wie es auch bei einer einfachen Verbindung, und aus gleichem Grunde geschieht.

59. Man hat eben gesehen, was, bei der gemeinschaftlichen Wirksamkeit zweier Säuren gegen eine Grundlage, innerhalb einer tropfbaren Flüssigkeit, vorgeht; aber die Resultate weichen in einigen Umständen ab, wenn eine Säure ihre Wirksamkeit gegen eine unauflöbliche und schon gebildete Verbindung richtet, weil die Cohäsionskraft in einerlei Art von Verbindung ziemlich veränderlich ist, so wie wir dieses schon in Ansehung der Auflösung gesehen haben, und man muß das über diesen Gegenstand Gesagte hier anwenden.

Die Säure wirkt alsdann folglich nicht im Verhältnisse ihrer ganzen Menge, sondern im Verhältnisse derjenigen Menge von ihr, welche in dem Wirkungsraume gelangen kann, wo ihre Kraft gegen den Widerstand der Cohäsion zu kämpfen hat (14. 49.). Ihre Wirksamkeit wird in dem Maaße geringer, worin sie sich dem Zustande der Sättigung nähert; die Wirksamkeit der festen Sub-

stanz hingegen bleibt unverändert, weil nur ihre Oberfläche nach und nach dieselbe äußern kann: so daß in der tropfbaren Flüssigkeit bald ein Grad von Sättigung entsteht, bei welchem sie nicht mehr den Widerstand zu besiegen vermag. Hierauf beruht die Möglichkeit aller der Verfahrungsarten, vermittelt deren man entweder die Berührungspunkte vervielfältigt, oder die Cohäsionskraft der festen Theile schwächt, so wie der Unterschied, den man zwischen einer frischen und sehr zertheilten, und einer gleichen aber ausgetrockneten, oder in starkem Feuer behandelten Verbindung gewahr wird.

60. Die Wirksamkeit einer Säure oder eines Alkali gegen eine Verbindung, die sich im Falle der Tropfbarkeit nach dem Verhältnisse des Momentes äußert, leidet also einige Abänderung, wenn die Verbindung fest ist, oder wenn die sich bildende Verbindung es wird: dadurch ändert sich die Wirkung der ihr zugehörigen Cohäsion und das Resultat, sowohl nach dem Zustande dieser Kraft, als nach der Menge und Energie der Säure oder des Alkali, die sich im Wirkungsraume befinden können.

Das Vorige läßt sich ebenfalls auf die Wirksamkeit einer alkalischen Grundlage gegen eine neutrale Verbindung anwenden; allein die Cohäsionskraft, die bei einigen dieser Grundlagen viel beträchtlicher, als bei den Säuren ist, hat eben dadurch einen bedeutenderen Einfluß bei dieser Wirksamkeit.

Wenn man ein Gemenge von gleichen Theilen Natron und schwefelsaurem Kali in den Zustand der Trockenheit versetzt, und nachher das überschüssige Alkali durch Al-

Alkohol wegnimmt, so ist der Rückstand aus schwefelsaurem Kali und schwefelsaurem Natron zusammengesetzt.

Da das schwefelsaure Kali viel weniger auflöslich ist, als das schwefelsaure Natron, so würde sich jenes zuerst ausscheiden (wenn man den Rückstand auflösete und zur Krystallisation beförderte). Wenn man aber die Mischung abdunsten ließe, ohne vorher das überschüssige Alkali davon getrennt zu haben, so würde sich das Kali vermöge dieses Umstandes, des größten Theils der Säure bemächtigen; es würde bloß ein unfkrystallisirbarer Rückstand mit überschüssigem Natron übrig bleiben, in welchem ein Theil des schwefelsauren Kali zurückgehalten werden würde.

61. Da Alkohol auf gleiche Weise das Natron und das Kali auflöset; so ändert seine Einwirkung nicht merklich das Resultat von der wechselseitigen Wirksamkeit der Säure und der beiden Alkalien. Dieser Versuch ist also vorzüglich geeignet, die Theilung der Wirksamkeit einer Säure gegen zwei Alkalien, unabhängig von den Wirkungen der Cohäsionskraft in beiden Verbindungen, zu zeigen. Wenn man hingegen salzsaures Natron mit Kalk behandelt, so erhält man kaum Spuren von der Zerlegung des ersten, weil der Kalk, da er nur wenig Auflöslichkeit besitzt, nur in einem sehr geringen Verhältnisse seiner Menge wirksam seyn kann, und in dem Maße, wie das Abdunsten fortschreitet, seine Unauflöslichkeit darnach strebt, ihn abzuscheiden, während ihm das Natron seine ganze Masse entgegensetzt: in diesem Falle kann der Alkohol nicht dazu dienen, die Wirksamkeit zu bestimmen, weil er den Ueberschuß der alkalischen Grundlage nicht abscheiden kann.

Die Wirksamkeit einer Säure oder eines Alkali gegen eine Verbindung, welche sich im Falle der Tropfbarkeit nach dem Verhältnisse der Momente äußert, wird also eben sowohl modificirt, wenn die Verbindung fest ist, als wenn diejenige, welche sich bildet, es wird: dadurch ändert sich die Wirkung der ihr zugehörigen Cohäsion, samt dem Resultate nach dem jedesmaligen Zustande dieser Kraft, und zugleich nach der Menge und Energie der Säure und des Alkali, die sich im Wirkungsraume befinden können: daher die Niederschläge. Mit den Bedingungen, unter welchen sie erfolgen, wollen wir uns jetzt beschäftigen.

D r i t t e s K a p i t e l.

Von den durch die Säuren oder Alkalien hervor-
gebrachten Niederschlägen.

62. Wenn eine Säure durch ihre Verbindung mit einer alkalischen Grundlage, vermöge der Trennung derselben von einer andern Säure, einen Niederschlag hervorbringt; so hängt die Unauflöslichkeit, welche den Niederschlag verursacht, von den natürlichen Eigenschaften eines jeden Bestandtheiles der Verbindung ab, deren Neigung zur Festigkeit durch ihre erlittene Verdichtung einen Zuwachs erhalten hat.

Eine Unauflöslichkeit, die durch diese Umstände bewirkt wird, bestimmt die Mengenverhältnisse der Bestandtheile in der sich niederschlagenden Verbindung, sie tritt bloß mehr oder weniger an die in der tropfbaren Flüssig-

keit

gewandten Momente hervorzubringen: die erste, vorher in der Verbindung befindliche, verliert von ihrer Vereinigung mit der Grundlage eben so viel, wie die zweite erhält; und durch diesen Verlust gewinnt sie wieder an Energie, um auf andere Substanzen, nach dem Verhältnisse der Acidität, welche sie beibehält, einzuwirken.

53. Diese Folgerungen fließen unmittelbar aus den Eigenschaften der Verwandtschaft; aber man hat eine ganz andere Theorie aufgestellt: man hat die Verwandtschaft einer Säure gegen eine Grundlage als eine Wahlverwandtschaft angesehen, das heißt, man hat ihr die Eigenschaft zugeschrieben, die eine Säure gänzlich aus einer Verbindung zu entfernen, um sich an ihre Stelle zu setzen, und man hat die Verwandtschaftstafeln nach dieser comparativen Stärke entworfen.

Wenn man indessen erwägt, daß eine Säure eine starke Wirksamkeit gegen eine neutrale Verbindung äußert, daß sie, wenige Ausnahmen abgerechnet, alle neutralen Verbindungen, ungeachtet des Widerstandes ihrer Cohäsion, auflöst, und daß ihre Wirksamkeit desto stärker ist, je mehr man sie concentrirt; so muß man zugestehen, daß sie eine chemische Wirksamkeit gegen die Verbindung äußert, daß diese Wirksamkeit folglich ihrer Verwandtschaft, oder ihrem Sättigungsvermögen und ihrer Menge proportional seyn muß. Das Wasser selbst äußert eine chemische Wirksamkeit; denn nur vermöge derselben bringt es die Auflösung einer neutralen Verbindung hervor: daß es ihren Sättigungszustand nicht ändert, rührt bloß daher, weil seine ganze Wirksamkeit bei weitem so stark nicht ist, wie das gegenseitige Bestreben, welches in den beiden Elemen-

ten der Verbindung zurückbleibt: wenn indessen die Verbindung nur von einer schwachen Verwandtschaft herrührt; so ist das Wasser hinreichend, einen andern Sättigungszustand hervorzubringen.

Ich habe durch unmittelbare Versuche gezeigt *), daß diejenigen Verbindungen, welche man sonst als Erzeugnisse von Wahlverwandtschaften, denen man die meiste Stärke zuschrieb, angesehen hatte, durch andere für viel schwächer gehaltene Verwandtschaften zerlegt wurden, wenn man nur diejenigen Umstände, die jene ersten zu erhalten strebten, schwächte.

54. Man hat also die von der Cohäsionskraft oder von der Ausdehnbarkeit herrührenden Wirkungen, wodurch Verbindungen abgeschieden werden, mit der gegenseitigen Verwandtschaft verwechselt, vermöge deren ihre sauren und alkalischen Eigenschaften sich sättigen und in den neutralen Zustand übergehen.

Wir wollen jetzt, bei der Wirksamkeit einer Säure gegen eine neutrale Verbindung, die Wirkungen der Cohäsionskraft betrachten, die aus der gegenseitigen Einwirkung der Massentheile dieser Verbindung entspringt, sie mag nun entweder vor der Dazwischenkunft einer Säure vorhanden seyn, oder als eine Folge derselben entstehen.

55. Die Neigung zur Beständigkeit, welche bestimmten Mengenverhältnissen von Säure und Alkali zukommt, und die davon herrührende Unauflöslichkeit, sind zuweilen so groß, daß eine Verbindung derselben sich vollständig bildet

*) Ueber die Gesetze der Verwandtschaft. Abschn. 1. und 2.

und ausscheidet, obgleich ein großer Ueberschuß von Säure vorhanden ist. Wenn man z. B. eine Auflösung von Schwererde mit Schwefelsäure vermischt, so scheidet sich alle Schwererde aus, und schlägt sich als schwefelsauer Baryt (Schwerspath) nieder: die Einwirkung, welche die Flüssigkeit gegen die so eben gebildete Verbindung äußert, vermag den Widerstand, den ihre Unauflöslichkeit leistet, nicht zu überwältigen, und diese Wirkung ist von der Verschiedenheit der Säuren unabhängig; denn die Schwefelsäure selbst würde keine Wirkung auf diesen Niederschlag hervorbringen, wenn sie nicht etwa auf einen Grad concentrirt wäre, wozu die übrigen Säuren nicht gebracht werden können.

Wenn aber die Unauflöslichkeit weniger stark ist; so wird sie, je nach dem Grade ihrer Stärke, durch einen größern oder geringeren Ueberschuß von Säure überwältigt werden können; so schlägt die Klessäure nur einen Theil des Kalks, der mit einer andern Säure eine neutrale Verbindung bildet, als klessauren Kalk nieder; so bald die in der Verbindung befindliche Säure, durch die Verminderung der mit ihr verbundenen Grundlage eine gewisse Energie erlangt hat, hält sie dem Streben der Unauflöslichkeit das Gegengewicht, und es schlägt sich kein klessaurer Kalk weiter nieder: die Unauflöslichkeit des phosphorsauren oder des schwefelsauren Kalks wird noch viel leichter überwältigt, eine geringe Acidität reicht schon hin, um ihre Wirkung aufzuheben.

56. Wenn also zwei Säuren auf ein Alkali wirken, so entsteht ein Gleichgewicht der Sättigung, welches das Produkt von der Menge jeder der beiden Säuren, und

von dem relativen Sättigungsvermögen ist: wenn aber eine sich niederschlagende Verbindung gebildet wird, so entstehen zwei Zusammensetzungen mit entgegengesetzten Kräften (16.); die eine besteht aus der unauflösliehen, die andere aus der tropfbar gebliebenen Verbindung, wobei sich ein Ueberschuß von Säure befindet; diese erschöpft ihre Auflösungskraft gegen die unauflösliehe Substanz; die Resultate hängen von der Unauflösliechkeit im Vergleich gegen die Energie der Säure ab; man kann aber, da die Wirksamkeit der Säuren ihren Mengen proportional ist, durch Vermehrung der Säure, welche der Unauflösliechkeit entgegenstrebt, die Unauflösliechkeit des Niederschlages geringer machen, oder aufheben, wenn nicht die Cohäsionskraft zu groß ist, um der Kraft zu weichen, welche sie aufzuheben strebt.

57. Wenn entweder durch unmittelbares Niederschlagen, oder durch eine Krystallisation eine Abscheidung vorgeht; so besteht die übrigbleibende tropfbare Flüssigkeit aus einem Theile beider Säuren, und einem Theile der Grundlage, die seltenen Fälle abgerechnet, wo die entgegengesetzte Säure bei der Bildung einer unauflösliehen Verbindung gänzlich abgeschieden wird: man muß diese Flüssigkeit keinesweges als eine Auflösung der unauflösliehen Verbindung durch die andere Säure ansehen; beide Säuren äußern darin ihre Kräfte gegen die Grundlage, beide wirken im Verhältnisse ihrer Menge und ihrer Energie, und setzen sich in ein Gleichgewicht von Sättigung (52.)

58. Durch Ueberschuß einer der Substanzen, die einander sättigen, können die unkrystallisirbaren Rückstände, in welchen wir oben (31.) nur die gegenseitige Wirksamkeit

keit übrigbleibende Säure ab; so daß sich die Wirkung der überschüssigen Säure darauf einschränkt, die Menge der unlöslichen Verbindung zu verringern: wenn aber eine alkalische Basis eine Fällung verursacht, so kann deren Wirkung nach den Eigenschaften der sich niederschlagenden Grundlage verschieden seyn, weil die Alkalien in Rücksicht auf ihre Löslichkeit unter einander sehr ungleich sind.

63. Wenn diese Grundlage an und für sich löslich ist; und wenn die von ihr gebildete Verbindung unlöslich wird; so befindet sie sich in dem vorigen Falle: die sich abscheidende Verbindung muß ebenfalls bestimmte Mengenverhältnisse ihrer Bestandtheile haben; ein Ueberschuß von Alkali macht sie löslicher, und vermindert die Menge des Niederschlags, oder hebt ihn ganz auf.

Hat aber eine an und für sich unlösliche Grundlage eine bestimmte Menge von Säure nöthig, um tropfbar zu werden; so wird alsdann eine andere alkalische Basis, indem sie sich eines Theils der Säure bemächtigt, ihr die Löslichkeit benehmen: sie wird sich niederschlagen, und eine Verbindung dabei bilden, die in den Mengenverhältnissen ihrer Bestandtheile ungleich seyn kann.

Ein Alkali, welches auf die Auflösung eines Salzes mit erdiger Grundlage einwirkt, theilt also mit dieser Grundlage seine Wirksamkeit gegen die Säure; diese aber bedarf der vollen Wirkung der Säure, womit sie verbunden war, um ihre vorige Löslichkeit unverändert beizubehalten: in dem Maße also, in welchem sich die Wirksamkeit der Säure gegen sie mindert, entsteht in ihr Unlöslichkeit, und vergrößert sich, bis die Abscheidung geschieht: die Säure theilt sich zwischen dem Alkali und zwi-

schen der erdigen Grundlage, nach dem Verhältnisse der im Zeitpunkte des Abscheidens in Wirksamkeit befindlichen Kräfte; so daß zwei Verbindungen, eine auflösbliche, und eine andere unauflösbliche, entstehen.

Wenn man z. B. durch ein Alkali die Maunerde und Talkerde aus der Schwefelsäure niedergeschlagen hat, mit welcher sie eine auflösbliche Verbindung ausmachten, so braucht man nur von neuem diese Niederschläge in einer Säure, etwa in Salz- oder Salpeter-Säure aufzulösen, und wenn man hernach eine Auflösung von Schwererde hinzuthut, so erhält man eine ziemlich beträchtliche Menge von schwefelsaurem Baryt, woraus man sieht, daß noch Schwefelsäure damit verbunden war. Eben so kann man sich durch metallische, vorzüglich durch Quecksilber-Niederschläge, davon überzeugen, daß die Niederschläge einen Theil der Säure an sich behalten.

64. Indessen darf man hieraus nicht schließen, daß die Niederschläge gar nicht als einfach hervorgebracht werden können: zuweilen ist es sogar schon hinlänglich, wenn man die Cohäsionskraft in einer Substanz, worin diese Eigenschaft stark ist, noch mehr verstärkt, um sie von einer Säure, zu welcher sie übrigens nur eine geringe Verwandtschaft hat, abzuschneiden. Man darf z. B. die Kieselerde, wenn sie in einer andern, als der Flußspathsäure aufgelöst ist, nur einer starken Austrocknung aussetzen, so wird sie dieselbe verlassen und unauflösblich werden: auch werden wir sehen, daß die Cohäsionskraft einiger Metalle, deren Niederschlag in metallischer Gestalt bestimmen kann, ohne daß sie von der Säure, worin sie aufgelöst waren, etwas bei sich behalten. Doch scheint diese vollständige Abschei-

dung, zwischen den Säuren und Alkalien niemals statt zu finden: die Menge der Säure kann nur mehr oder minder durch die Kraft eines Alkali verringert werden, welches dahin strebt, sie dem Niederschlage, dessen Unauflöslichkeit nicht von bestimmten Mengenverhältnissen seiner Bestandtheile abhängt, zu entziehen.

Wenn die zum Auflösungsmittel dienende tropfbare Flüssigkeit in hinreichender Menge vorhanden ist, um dadurch der Unauflöslichkeit, die aus der Verminderung in der Wirksamkeit der Säure entsteht, das Gleichgewicht zu halten; so entsteht gar nicht einmal eine Abscheidung, und alsdann wirkt jede Grundlage nach dem Verhältnisse ihres Moments auf die Säure. So hat Bergmann gefunden *), daß Kali oder Natron die Durchsichtigkeit eines Salzes von kalkerdiger Grundlage nicht hindert, wenn sich dieses Salz in der Auflösung durch funfzigmal so viel Wasser verbreitet befindet: wenn die Säure ganz aufhörte auf die Kalkerde zu wirken, so würde der Niederschlag bei einer weit größern Verhältnismenge des Wassers zum Vorschein kommen; denn man hat beinahe siebenhundert Theile Wasser nöthig, um einen Theil Kalk aufzulösen.

Wenn das Ammonium nicht eben so wie ein feuerbeständiges Alkali mit den Salzen, deren Grundlage Kalkerde ist, einen Niederschlag hervorbringt; so rührt dies davon her, daß jenes die Eigenschaft hat, sich zu einem dreifachen Salze zu verbinden, welches man nur dann durch die Abdunstung abscheidet, wenn die Wirksamkeit der

*) De Attract. elect. §. VII.

tropfbaren Flüssigkeit geringer als seine Unauflöslichkeit ist.

65. Man kann also zwei Arten von Niederschlägen unterscheiden: in der ersten Art erhalten Säure und Grundlage durch ihre Verbindung eine Unauflöslichkeit, welche jede von beiden vor der Verbindung gar nicht, oder doch in einem weit geringeren Grade besaß; dahin gehören mehrere Salze, welche Niederschläge bilden, wofern das Wasser nicht hinreichend ist, um sie aufgelöst zu erhalten, oder welche sich krystallisiren, sobald man das Wasser, worin sie aufgelöst waren, verringert: bei der zweiten Art von Niederschlägen ist die Grundlage nur durch die Einwirkung der Säure auflöslich geworden, und sie bilden eine unauflösliche Verbindung, sobald diese Einwirkung sich verringert. Die Niederschläge der ersten Art haben unveränderliche Verhältnismengen in den Bestandtheilen ihrer Verbindung; oder wenigstens können diese Verhältnismengen nicht bedeutende Abänderungen erleiden, wie ich anderswo zeigen werde. Die Niederschläge der zweiten Art können sich in sehr veränderlichen Verhältnismengen bilden, bis zu einer Gränze, wo sie eine gewisse geringe Menge von Säure enthalten, welche wegen der wachsenden Wirksamkeit der Grundlage keine weitere Verminderung gestattet; denn sie können, nach dem verschiedenen Zustande der in Wirksamkeit gesetzten Kräfte, ungleiche Verhältnismengen von Säure beim Niederschlagen an sich behalten *).

*) Vielleicht ist ein kleiner Commentar über diese Stelle nicht ganz überflüssig. Man nehme an, daß die Alaunerde aus ihrer schwefelsauren Auflösung durch Ammonium gefällt werden

Dies wird dadurch bewiesen, daß man einem solchen sich bildenden unauflöblichen Salze mit erdiger Grundlage,

soll, so wird der erste Tropfen Ammonium, der hineinfällt, der schwefelsauren Alaunerde einen größern oder geringern Theil der Säure entziehen, nach Maaßgabe der Kraft, mit der er wirken kann. Seine Kraft wird aber um desto stärker seyn, je kleiner die Menge der schwefelsauren Alaunerde ist, auf die er wirken kann, also je verdünnter die Auflösung, und je concentrirter das Ammonium ist. Ja es ist glaublich, daß selbst die Geschwindigkeit und zufällige Bewegung der fallenden Tropfen eine Veränderung in dieser Kraft machen kann. Je schwächer aus irgend einer Ursache die Wirkung des Ammoniums ist, desto mehr Säure wird der Niederschlag enthalten; je stärker sie ist, desto weniger. Doch wird in dem Verhältnisse der Säure ein gewisses Minimum statt finden. Denn je geringer die Menge der mit der Alaunerde verbundenen Säure ist, desto stärker wird sie gebunden, und es muß eine gewisse geringe Menge geben, zu deren Abscheidung alle Kraft des Ammoniums nicht mehr hinreicht.

Anderer Beweise findet man noch bei den Metallen. Wenn z. B. schwefelsaures Kupfer durch reines Kali niedergeschlagen wird, so behält der Niederschlag eine große Menge Schwefelsäure an sich, (Proust's hydraule de cuivre.) Kocht man diesen Niederschlag lange und anhaltend mit überschüssigem Kali, so wird noch ein großer Theil der Säure weggenommen, aber ein kleiner Theil bleibt so fest daran hängen, daß er durch kein Uebermaaß von Kali abgeschieden werden kann.

So natürlich übrigens die Schlüsse sind, aus welchen die veränderliche Beschaffenheit solcher Niederschläge abgeleitet wird, so scheint ihnen doch B. selbst keine ganz strenge Bündigkeit beizulegen, wie aus dem im nächsten Absatz ein paarmal gebrauchten Ausdruck wahrscheinlich, erhellet. Und in der That sollte man glauben, daß, wenn auch wirklich der Niederschlag bei seinem Entstehen nicht einerlei Verhältniß der Säure enthalten sollte, doch bei fortgesetzter Digestion mit einem beträchtlichen Ueberschusse von Alkali, wo nicht ein ganz be-

selbst wenn es durch eine starke Verwandtschaft gebunden wird, und eine große Cohäsionskraft besitzt, z. B. dem schwefelsauren Baryt, dennoch einen Theil der Säure entziehen kann, wenn man ein concentrirtes Alkali darauf einwirken läßt. Eine noch größere Wirkung erhält man, wenn man den phosphorsauren Kalk auf diese Weise behandelt.

Es ist also sehr wahrscheinlich, daß die Niederschläge alsdann nach den Umständen der Operation, nach der Energie des sie hervorbringenden Alkali, und folglich nach dem Zustande der Concentration, worin sich dasselbe befindet, verschieden sind: da aber diese Umstände, wenn man nicht die tropfbaren Flüssigkeiten plötzlich zusammenmischt, beim ersten Beginnen des Niederschlags anders, als beim Ende desselben sind, indem die Wirksamkeit des Alkali anfangs weit kraftvoller ist, als wenn es der Sättigung näher kommt; so ist es auch sehr wahrscheinlich, daß der Niederschlag nach Maaßgabe dieser Veränderung, in den Verhältnismengen seiner Bestandtheile ungleich ist, welches man vorzüglich leicht bei metallischen Niederschlägen bemerken kann.

Diese Ungleichheiten müssen sich nicht bloß nach den Umständen der Operation richten, sie müssen auch nach der gegenseitigen Verwandtschaft zwischen den Bestandtheilen der sich niederschlagenden Verbindung, und nach der ihnen eigenthümlichen Cohäsionskraft verschieden seyn, wie man

stimmtes, doch wenigstens ein ganz gleiches Verhältniß der Bestandtheile im Niederschlage hergestellt werden müßte. F.

eben in Ansehung des schwefelsauren Baryts und des phosphorsauren Kalks gesehen hat.

66. Eine unrichtige Vorstellung von der Natur der Niederschläge, hat eben zu der Lehre von den Wahlverwandtschaften, und zu der Anfertigung jener Tafeln verleitet, womit sich die Neuern so viel beschäftigt haben, und die durch einen Anschein von Genauigkeit blenden. Da man dieser Lehre bei den meisten chemischen Erklärungen gefolgt ist, so glaube ich noch etwas bei dem Scheine, der ihr zur Grundlage dient, verweilen zu müssen.

Wenn man eine alkalische Grundlage zu der Verbindung einer Säure mit einer andern Grundlage brachte, und es erfolgte ein Niederschlag, so machte man daraus den Schluß, daß die erste Basis die zweite abgeschieden habe, und statt ihrer in die Verbindung getreten sey. Daher kommt es, daß die Alkalien in der Reihe der Verwandtschaften nach den gegenseitigen Niederschlägen geordnet sind, welche sie hervorbringen konnten.

In Ansehung der Säuren hat man einen entgegengesetzten Gang genommen. Wenn eine zu der Auflösung einer Verbindung gegossene Säure einen Niederschlag hervorbringt, so schließt man daraus, daß sie der andern Säure die mit ihr verbundene Grundlage entzieht. Daher schreibt man die stärkere Wahlverwandtschaft denjenigen Alkalien zu, welche die wenigste Neigung zum festen Aggregatzustande besitzen, so wie im Gegentheile denjenigen Säuren, welche die größte Anlage besitzen, feste Verbindungen zu bilden.

67. In jedem Falle rühren die sich bildenden Niederschläge von einerlei Ursache, nämlich von einer Disposition

zur Bestigkeit, her, man mag sie nun dadurch hervorbringen, daß man eine Säure oder ein Alkali zu den neutralen Verbindungen hinzuthut: der ganze Unterschied hängt von jener Disposition selbst, und von dem Zustande der ihr entgegengesetzten Kräfte ab.

Man mag nun zu einer Auflösung von phosphorsaurem Kalk in seiner eignen Säure Kalk, oder Kali, oder Ammonium hinzuthun, so wird man einerlei Resultat erhalten: der phosphorsaure Kalk, welcher an und für sich unauflöslich ist, wird diese Eigenschaft wieder erhalten, weil die Säure, durch welche diese Unauflöslichkeit vernichtet war, eine Sättigung erleiden wird, wodurch ihre Wirksamkeit aufhört. Der einzige Unterschied wird darin bestehen, daß der Kalk sämtlich in dem Zustande eines unauflöslchen Salzes übergehen wird; das feuerbeständige oder flüchtige Alkali hingegen, wird sich mit derjenigen Säure vereinigen, die über den Zustand des unauflöslchen phosphorsauren Kalks überschüssig ist, und mit derselben auflöslche Verbindungen bilden.

Wenn man statt des phosphorgesäuerten phosphorsauren Kalks, eine Auflösung des phosphorsauren Kalks in irgend einer andern Säure nimmt, so wird man vermittelst des Alkali oder des Kalks, einen ähnlichen Niederschlag von phosphorsaurem Kalk erhalten, und die Verbindung, welche sich beim Sättigen der zum Auflösungsmittel dienenden Säure bildet, wird von den Eigenschaften der Säure und des Alkali abhängen, die man anwendet.

Wenn man endlich eine solche Säure, die mit dem Kalk eine unauflöslche Verbindung zu bilden vermag, auf eine (auflöslche) Kalkverbindung gießt, so bildet sich ein

dem vorher erwähnten ähnlicher Niederschlag; aber ein Theil der Grundlage bleibt in Verbindung mit der ersten Säure, und es entsteht ein Gleichgewicht zwischen der Cohäsionskraft und zwischen der auflösenden Kraft, bis man durch Hinzuthun einer alkalischen Grundlage die ganze Wirksamkeit der Säure, wie in den vorigen Fällen, zum Verschwinden bringt.

Alle diese Erscheinungen erfolgen nicht durch Wahlverwandschaften, wie man sich bisher diese gedacht hat. Und wenn man die Verwandschaften nach ihrer relativen Kraft ordnen will, so kann man diesen Zweck durch die Niederschläge gar nicht erreichen; denn diese sind abhängig, entweder davon, daß die Cohäsionskraft durch die entstehende Verbindung wächst, oder davon, daß man die Kraft schwächt, durch welche die Cohäsionskraft aufgehoben, oder latent gemacht worden. Beide Wirkungen aber leiden Modificationen durch die vorhandene Menge der wirksamen Stoffe, durch den Grad ihrer Verdichtung, und durch die Temperatur.

Noch ein Beispiel von den Widersprüchen, zu welchem die Bestimmung der Verwandschaften nach den Präcipitationen verleiten kann, ist folgendes.

In einer verdünnten Auflösung von salzsaurem Strontian, bringen ganz reines Kali oder Natron keinen Niederschlag darin hervor; ist sie aber concentrirt, so erhält man einen Niederschlag: untersucht man sie also in dem letzten Zustande, so schließt man daraus, daß Natron oder Kali eine stärkere Verwandschaft gegen die Salzsäure haben, als Strontian: dagegen werden schwefelsaures und kohlensaures Kali und Natron durch Strontian zerlegt: man

muß also eine andere Reihe der Wahlverwandschaft für die Schwefelsäure und Kleeſäure, und eine andere für die Salzsäure annehmen.

Da Baryt an und für ſich weit auflöslicher als Strontian iſt, und dieſe Eigenschaft in der Salzsäure behält *), ſo bringen Kali und Natron mit ſalzsäurem Baryt unter eben denſelben Umſtänden keinen Niederſchlag hervor, wo ſalzsäure Strontian-Erde ihn liefert: man müßte alſo aus dieſem Grunde für die letzte eine andere Ordnung in den Wahlverwandschaften annehmen; indessen ſtehen dieſe verſchiedenen Wirkungen in einer unveränderlichen Beziehung mit der Auflöslichkeit der Substanzen unter den Umſtänden, worin ſie ſich befinden, und ſo bald die Cohäsionskraft überwiegend wird, ſo bringt ſie jene Abſcheidungen hervor, die man als Beweiſe für jene angenommene Wahlverwandschaft anſieht.

*) Berthollets Meinung kann nicht die ſeyn, daß ſalzsäurer Baryt auflöslicher ſey, als ſalzsäurer Strontian; denn es verhält ſich gerade umgekehrt: ſalzsäurer Strontian wird in feuchter Luft naß, und zerfließt, ſalzsäurer Baryt aber erfordert 16 Theile Waſſer zur Auflöſung. Der Sinn kann vielmehr kein anderer ſeyn, als folgender: die größere Auflöslichkeit, welche der Baryt für ſich hat, iſt eine Eigenschaft, welche er nicht dadurch verlieren kann, daß man ihn in Salzsäure auflöſet. F.

Viertes Kapitel.

Von der wechselseitigen Einwirkung neutraler Verbindungen.

68. Ich habe im ersten Kapitel dieses Abschnitts die Acidität und Alkalität als zwei widersprechende Eigenschaften betrachtet, die sich gegenseitig sättigen; so daß, wenn ihre Verbindung zum neutralen Zustande gelangt ist, weder die Acidität noch die Alkalität irgend eine bemerkbare Wirksamkeit weiter äußern. Anders verhält es sich mit der wechselseitigen Wirksamkeit der Massentheilchen, woraus die Bestandtheile der Verbindung bestehen: denn diese fährt fort ihre Wirkung hervorzubringen. Die davon abhängigen Eigenschaften sind eigentlich nicht die Eigenschaften der beiden Bestandtheile; sie sind gemeinschaftliche Eigenschaften der Massentheile der Verbindung geworden, und ob sie gleich von den Eigenschaften der Bestandtheile der Verbindung herrühren, so stehen sie doch nicht gerade zwischen denselben in der Mitte, weil Veränderungen im Dichtigkeitszustande vorgehen *).

*) Es ist nicht zu läugnen, daß die atomistische Vorstellungsart bei dieser Theorie, ich will nicht sagen, eine richtigere, aber gewiß eine faßlichere, und anschaulichere Darstellung der Sache zuläßt. B. unterscheidet, wie alle Physiker, zwei Arten von Eigenschaften der Körper, chemische und physische (oder vielmehr mechanische). Jene entspringen aus der Verwandtschaft, d. h. aus der Anziehung, welche die Moleculs eines Stoffs, gegen die Moleculs anderer ungleichartiger Stoffe haben. Diese (die mechanischen) entspringen aus der Anziehung, und der ganzen individuellen Beschaffenheit (Gestalt, Stellung etc.) der Moleculs eines und desselben Stoffes. Wenn zwei

Wir haben schon gesehen (51.) daß die eine dieser Veränderungen in einer Verstärkung der Cohäsionskraft besteht, die aus der größeren Annäherung der Theile entspringen muß (5.). Ihre Folgen auf die gegenseitige Wirksamkeit der neutralen Verbindungen, sind der Gegenstand, den ich jetzt untersuchen will.

69. Wenn die von mir aufgestellten Grundsätze richtig sind; so müssen die Acidität und Alkalität auf die wechselseitige Einwirkung der im neutralen Zustande befind-

schen den chemischen Eigenschaften zweier Stoffe etwas Widerstrebendes statt findet (wie bei Acidität und Alkalität), so findet eine Sättigung (im enger'n Sinne) zwischen ihnen statt, d. h. wenn sich beide Stoffe in einem gewissen Verhältnisse verbinden, so heben sich die widerstrebenden Eigenschaften auf, und werden latent. So etwas, was man Sättigung, oder Bindung nennen könnte, findet in Ansehung der mechanischen Eigenschaften nicht statt; obgleich diese Eigenschaften bei einer Mischung, von den Eigenschaften der Bestandtheile sehr verschieden seyn können, und gar nicht immer das Mittel zwischen diesen halten. Bei einer chemischen Mischung, verbinden sich nämlich die Moleculs des einen Bestandtheils, mit den Moleculs des andern, und bilden zusammengesetzte Moleculs, die B. parties intégrantes, nennt, welches, wie ich hoffe, durch Massetheilchen verständlich übersetzt ist. Diese Massentheilchen können aber gegen einander eine ganz andere Anziehung, sie können andere Gestalt und Stellung gegen einander haben, als die Moleculs der Bestandtheile, und dadurch eben können die mechanischen Eigenschaften einer Mischung, ihr Aggregatzustand, der Grad ihrer Cohäsionskraft, ihr specifisches Gewicht, ihre Elasticität &c. ganz anders seyn, als bei den Bestandtheilen der Mischung. Ich überlasse es den strengen Anhängern der dynamischen Vorstellungsart, dieses faßlicher in die dynamische Sprache zu übersetzen.

lichen Salze weiter keinen Einfluß äußern, sondern alle von derselben herrührenden Erscheinungen müssen von solchen Eigenschaften abhängen, die aus der wechselseitigen Wirksamkeit ihrer Massentheile entspringen: die latent gewordene Acidität und Alkalität können nur unter solchen Umständen wieder wirken, wo sie auß neue frei werden.

Wir haben gesehen, daß die Cohäsionskraft nicht bloß bei den schon festen Körpern ihre Wirksamkeit äußert, sondern daß sie schon vor dem festen Aggregatzustande vorhanden ist, und denselben selbst zur Wirklichkeit bringt (9): hieraus folgt, daß sich in einer Mischung tropfbarer Flüssigkeiten, diejenigen Verbindungen, denen eine zu ihrer Abscheidung hinlängliche Cohäsionskraft zukommt, in der That bilden, und aus eben demselben Grunde abscheiden müssen, warum sich das mit Weingeist gemischte Wasser aus demselben durch den Frost abscheidet; zugleich aber auch, daß, so wie in diesem Beispiel ein höherer Grad von Kälte zum Gefrieren des Wassers erforderlich ist, eben so die wechselseitige Einwirkung der andern Substanzen, die Folgen der Cohäsion schwächen muß.

Nach der im zweiten Kapitel geprüften Voraussetzung, hatte die Cohäsionskraft einer neutralen Verbindung, nicht bloß die Wirksamkeit des Wassers, sondern zugleich der mit demselben gemeinschaftlich wirkenden Säure zu bekämpfen: der Erfolg aber fiel verschieden aus, nach den Anlagen der Verbindung, welche die hinzugesetzte Säure bilden konnte, so wie nach der Menge der Substanzen: hier ist aber die Cohäsionskraft allein, und läßt sich durch die Auflöslichkeit messen.

70. Wir wollen also die verschiedenen Umstände, worin sich zwei neutrale Verbindungen befinden können, durchgehen, und dabei untersuchen, ob die Thatsachen mit der Theorie übereinstimmen.

Wenn man ein auflösliches Salz von kalkerdiger Grundlage mit einer auflösbaren Verbindung der Schwefelsäure vermischt, so wird sich diese, vermöge ihrer Eigenschaft, mit dem Kalk ein unauflösliches Salz zu bilden, mit demselben vereinigen und sich niederschlagen, indem sie ihre vorherige Grundlage an die andere Säure abtritt. Aber der schwefelsaure Kalk ist weit auflöslicher, als schwefelsaurer Baryt: wenn man daher eine Auflösung von schwefelsaurem Kalk mit irgend einer auflöslicheren des Baryt verbindet, so geht ein anderer Austausch der Grundlage vor, und der schwefelsaure Baryt schlägt sich nieder.

Unter der Voraussetzung, daß sich die Verbindungen im neutralen Zustande befinden, widersteht die tropfbare Flüssigkeit dem Niederschlagen bloß vermöge der auflösenden Kraft des Wassers, oder vermöge der geringen Wirksamkeit, welche die auflösbare Verbindung gegen die sich abscheidende äußern kann: die Cohäsionskraft hat jetzt nicht gegen die Kraft einer Säure zu kämpfen, so daß sie ihre Wirkung weit vollständiger, und nur unter ähnlichen Umständen hervorbringt, als ob ein geringer Ueberschuß von Säure vorhanden wäre *).

*) Der Sinn ist dieser: Wenn zwei neutrale Salze im Wasser aufgelöst sind, so befindet sich dasjenige, welches sich durch Krystallisation ausscheidet, unter ähnlichen Umständen, als ein einziges aufgelöstes neutrales Salz, wenn ein ge-

In der That, wenn man Kleeſäure zu der Auflöſung eines Salzes mit kalkerdiger Grundlage hinzusetzt, so schlägt sich viel weniger kleeſaure Kalkerde nieder, als wenn man sich der Auflöſung eines kleeſauren Neutralsalzes bedient hätte, weil die Einwirkung der Säure nur einen Theil des kleeſauren Kalks sich zu bilden erlaubt, da hingegen dieses Hinderniß bei dem Zusaße eines kleeſauren Neutralsalzes wegfällt.

71. Hieraus folgt, daß man zuweilen, wenn die einer Verbindung zugehörige Cohäsionskraft nicht sehr beträchtlich ist, und wenn sie nur eine leicht zu überwindende Unauflöslichkeit hervorbringt, vermittelst einer zu der Auflöſung eines Salzes gegossenen Säure gar keinen Niederschlag erhalten kann, obgleich diese Säure die Eigenschaft besitzt, mit der Grundlage dieses Salzes eine Verbindung zu bilden, welche sonst, wenn nicht die Wirksamkeit des Wassers durch die Wirksamkeit einer Säure unterstützt worden wäre, unauflöslich seyn würde: dagegen erhält man einen vollkommenen Niederschlag dieser Grundlage, wenn man zu dem von ihr gebildeten Salze eine neutrale Verbindung der niederschlagenden Säure hinzusetzt: dies ist der Fall mit der unvollkommenen Schwefelsäure, die mit der Auflöſung eines Salzes, dessen Grundlage Kalk oder Baryt ist, keinen Niederschlag hervorbringt, aber mit diesen Grundlagen schwefelichtsaure Niederschläge liefert, wenn

ringer Ueberschuß von Säure vorhanden ist. Was im letzten Falle die schwache Kraft der überschüssigen Säure thut, bewirkt im ersten Falle die Kraft des zweiten aufgelöseten Neutralsalzes.

sie in einem Zustande neutraler Verbindung angewandt wird: einen ähnlichen Erfolg erhält man, wenn man unter den vorigen Umständen die überschüssige Säure sättigt.

Eben so erhält man, weil der phosphorsaure Kalk in Säuren nicht auflöslich ist, keinen Niederschlag, wenn man Phosphorsäure zu der Auflösung eines Salzes mit kalte- diger Grundlage gießt: wenn man aber die Auflösung ei- nes Kalksalzes mit der Auflösung des phosphorsauren Kali vermischt, so scheidet sich der phosphorsaure Kalk ab und schlägt sich nieder.

Es würde überflüssig seyn, eine größere Anzahl von Beispielen zu häufen. „Man durchlaufe alle bekannten „Zersezungen, welche man der zusammengesetzten Verwand- „schaft zuschreibt, und man wird sehen, daß die Erschei- „nungen, welche man einem Ueberschusse gewisser Ver- „wandschaftskräfte über die entgegengesetzten zuschreibt, al- „lezeit von solchen Stoffen herrühren, welche die Eigen- „schaft haben, entweder einen Niederschlag, oder ein Salz, „das sich durch Krystallisation absondern läßt, zu bilden. „Daher kann man aus dem Grade der Auflösbarkeit der „Salze, die sich in einer Flüssigkeit bilden können, die „Ordnung bestimmen, nach welcher Bergmann und an- „dere Chemiker die Verwandtschaftskräfte in Tabellen vor- „zustellen unternommen haben: denn sie legen jederzeit der „beiden Stoffen die stärkere Verwandtschaft bei, welche „eine in Beziehung auf die Quantität des Auflösungsmit- „tels unauflöslichere Verbindung machen.“ *)

72. Diese

*) Berthollet über die Gesetze der Verwandtschaft in der Chemie. S. 135. der deutschen Uebersetzung.

72. Diese Wirkung der Unauflöslichkeit kann durch einige Umstände, die man nicht aus der Acht lassen darf, einigermaßen abgeändert werden, vorzüglich wenn sie bei den auf einander einwirkenden Verbindungen nicht sehr ungleich ist: dergleichen Umstände sind die wechselseitige Wirksamkeit der Massentheile beider Verbindungen, ferner ihre respectiven Verhältnismengen, und endlich die Veränderungen, welche die Temperatur in der comparativen Auflöslichkeit bewirkt.

Die salzigen Substanzen äußern eine wechselseitige Einwirkung auf einander, wodurch ihre Auflöslichkeit größer wird: diese Wirkung äußert sich gar nicht, oder sehr schwach, wenn der Unterschied der Auflöslichkeit zwischen beiden beträchtlich ist; aber sie kann bei zweien Salzen, die beide sehr auflöslich sind, so wirksam werden, daß sie jede Krystallisation hindert. (31. 32.)

Das Resultat ist ferner nach den Verhältnismengen der in Wirksamkeit befindlichen Substanzen veränderlich. Wenn sich z. B. diejenige, welche am auflöslichsten ist, in größerer Menge bilden kann; so scheidet sich ein Theil davon zuerst ab: die Verbindungen krystallisiren sich auch einander in dem Verhältnisse, wie das Wasser in jedem Zeitpunkte der Krystallisation das Vermögen besitzt, die Menge eines jeden aufgelöst zu erhalten; ein Theil des minder auflöslichen Salzes erhält durch die Einwirkung des andern eine größere Auflöslichkeit, so daß ein Theil davon in dem nicht krystallisirbaren Rückstande zurückgehalten werden kann, während sich eine beträchtlichere Menge des auflöslicheren Salzes krystallisirt, bis dasselbe in demjenigen Verhältnisse vorhanden ist, wo es ebenfalls

durch die wechselseitige Einwirkung gehindert wird, sich zu bilden: alsdann kann sich noch ein Theil des ersten krystallisiren. (s. die Beispiele in 73.)

Ich habe diese nach einander erfolgenden Wirkungen von der wechselseitigen Wirksamkeit der Verbindungen und ihrer Verhältnismengen in dem Wasser, worin sie aufgelöst gehalten werden, durch mehrere Beispiele außer Zweifel gesetzt: ich will mich hier darauf einschränken, nur einige davon beizubringen.

73. Wenn man schwefelsaures Kali mit salpetersaurem Kalk in jedem beliebigen Verhältnisse mischt: so scheidet der schwefelsaure Kalk, welcher gebildet werden kann, sich ab, weil er eine größere Unauflöslichkeit besitzt, als das salpetersaure Kali: das schwefelsaure Kali und das salpetersaure Natron, die in Ansehung ihrer Auflöslichkeit weniger, als die beiden vorher angeführten Salze von einander abweichen, werden bei ihrer Krystallisation eine größere Verhältnismenge von schwefelsaurem Kali als von salpetersaurem Kali geben; nachdem aber die Verhältnismenge des ersten durch die Krystallisation vermindert ist, wird man auch salpetersaures Kali erhalten, weil das in diesem Zeitpunkte noch übrige Wasser nicht mehr im Stande seyn würde, die Menge dieses Salzes, welche sich bilden könnte, aufgelöst zu erhalten, und weil das schwefelsaure Kali seinerseits durch die wechselseitige Einwirkung des andern Salzes auflöslicher geworden ist: dies Resultat hätte auch vom ersten Anfange der Krystallisation an erhalten werden können, wenn man die Verhältnismenge des salpetersauren Natron vermehrt hätte.

Eine Mischung von salpetersaurem Kali und salzsaurem Kalk, giebt ebenfalls ein Resultat, wobei der Einfluß der Verhältnismengen noch mehr in die Augen fällt, weil die beiden unauflöslichsten Salze, welche sich hier bilden können, das salpetersaure Kali und das salzsaure Kali, in Ansehung der Unauflöslichkeit wenig von einander abweichen: auch kann man bei der ersten Krystallisation das eine oder das andere dieser beiden Salze erhalten, je nachdem man die Verhältnismengen des salpetersauren Kali, oder des salzsauren Kalks ein wenig abändert.

74. Es ereignet sich zuweilen, daß anstatt einfacher Verbindungen, das heißt statt solcher, die nur aus zwei Substanzen bestehen, dreifache oder noch zusammengesetztere Salze zum Vorschein kommen. Wenn man z. B. schwefelsaures Kali und salzsaure Talkerde in gleichem Gewichte, oder auch zwei Theile salzsaure Talkerde und einen Theil schwefelsaures Kali, mit einander vermischt; so erhält man durch auf einander folgende Krystallisationen zuerst schwefelsaures Kali, nachher ein dreifaches Salz aus Talkerde, Schwefelsäure und Kali, hierauf salzsaures Kali, und zuletzt schwefelsaure Talkerde. Wenn man dem Gewichte nach gleiche Theile von salzsaurem Natron und schwefelsaurem Ammonium mit einander mischt, so ist das erste Salz, welches man erhält, Schwefelsäure mit Natron und Ammonium verbunden. In diesen Fällen, die bei den nichtmetallischen Salzen selten vorkommen, bemerkt man ebenfalls, daß sich die Salze nach dem Verhältnisse ihrer durch die Verhältnismengen und die wechselseitige Einwirkung bestimmten Unauflöslichkeit abscheiden.

75. Die Auflöslichkeit der Salze ändert sich mit der Temperatur, aber nicht bei allen auf einerlei Art. Bei einigen wächst sie sehr beträchtlich durch eine Erhöhung der Wärme; bei andern bleibt sie fast ganz unverändert. Dieser Umstand, wodurch die Abscheidung der Salze bestimmt wird, kann also nach dem Stande des Thermometers verschiedene Wirkungen hervorbringen: daher können sich einige Salze, die bei einem gewissen Grade der Wärme fast gleiche Auflöslichkeit besitzen, leicht von einander abscheiden, sobald man eine große Veränderung in der Temperatur mit ins Spiel bringt, und die Wirkung der Verhältnismengen und der ungleichen Auflöslichkeit wechselsweise nach einander hervortreten läßt.

Das salpetersaure Kali und das salzsaure Natron geben uns ein auffallendes Beispiel von dieser Wirkung. Nahe beim Gefrierpunkte besitzt das salpetersaure Kali eine weit geringere Auflöslichkeit, als das salzsaure Natron, aber sie nimmt durch die Wärme in jenem sehr stark, in diesem sehr wenig zu; so daß die Auflöslichkeit des letzten, welche anfangs etwa doppelt so groß war *), als die Auflöslichkeit des salpetersauren Kali, durch einen Wärmegrad geht, wo sie mit dieser gleich ist, und endlich beim Siedepunkte fast achtmal kleiner wird. Läßt man also diese Mischung sieden; so krystallisirt sich bei dieser hohen Temperatur das salzsaure Natron; hernach beim Abkühlen erhält man Krystalle des salpetersauren Kali: so verringert

*) Im Französischen steht: welche anfangs halb so groß war; aber der Zusammenhang und die Sache fordern diese Verbesserung.

man wechselseitig die Verhältnismenge beider Salze, und gelangt durch wiederholte Krystallisationen zu ihrer vollständigen Abscheidung von einander.

76. Man nimmt gewöhnlich an, daß die Salze in einer Auflösung so gebildet vorhanden waren, wie man sie hernach bei der Krystallisation erhält; allein die Abscheidung, welche nach der Ordnung ihrer Auflöslichkeit und nach den in Wirksamkeit befindlichen Verhältnismengen erfolgt, zeigt uns, daß ihre Theile auf eine gleichmäßige Art, wie ich angenommen habe (52.), ihre wechselseitige Wirksamkeit äußern. Wenn man indessen nicht gerade seine Aufmerksamkeit auf dasjenige richtet, was in der Flüssigkeit vorgeht, sondern bloß mit dem Resultate beschäftigt ist; so ist der gewöhnliche Ausdruck, nach welchem man das Daseyn der Salze darin voraussetzt, bequem und ohne Nachtheil: ich werde mich seiner daher in der Folge bedienen.

77. Die wechselseitige Einwirkung der salzigen Verbindungen, von welcher die nicht krystallisirbaren Rückstände herrühren, äußert sich in dem Zeitpunkte der Krystallisation, als ob die Salze schon vorher vorhanden wären, oder als wenn man sie nach der Abscheidung derer, die sich krystallisiren müssen, geradezu aufgelöst hätte; so daß die Austauschungen der Grundlage keine Verschiedenheit im Resultate hervorbringen. Obgleich aber die Wirkungen der wechselseitigen Einwirkung der Salze gewöhnlich so unbedeutend sind, daß man sie aus der Acht lassen kann; so giebt es zuweilen doch solche, die bemerkt zu werden verdienen.

Wenn man das schwefelsaure Kali durch salzsauren Kalk zerlegt, so erhält man anfangs nur eine geringere Menge von schwefelsaurem Kalk, als aus der unmittelbaren Verbindung der Schwefelsäure und des Kalks in eben derselben Menge, vom Wasser entstehen sollte. Aus gleichem Grunde verschwindet im Kalkwasser, welches durch ein mit kohlensaurem Gas geschwängertes Wasser milchicht geworden ist, nach der Beobachtung Guntton's *), augenblicklich aller Niederschlag, wenn man die Auflösung von schwefelsaurem Kali, von salzsaurem Kali u. s. w. dazu gießt; so wie man eben deswegen keinen Niederschlag erhält, wenn man mit Kohlensäure geschwängertes Wasser zu einer Mischung aus Kalkwasser und aus der Auflösung dieser Neutralsalze gießt.

Bei Salzen von einer beträchtlichen Krystallisationskraft ist diese Wirkung sehr geringe, ja sie verschwindet oft ganz, wenn die Krystallisationskraft eines Salzes größer ist, als die gegenseitige Einwirkung der Salze auf einander (72.). Aber sie wird weit größer, wenn beide Salze wenig Cohäsionskraft besitzen, wie z. B. beim schwefelsaurem Natron und salpetersaurem Natron, die in gewissen Verhältnismengen einander fast gänzlich der Krystallisirbarkeit berauben: die nicht krystallisirbaren Salze bringen daher auf diejenigen, die an und für sich nur eine geringe Anlage zur Krystallisation haben, eine große Wirkung hervor; indessen muß man den Umstand, daß sich das Wasser zwischen verschiedene Salze theilen, und da-

*) Mem. de Scheele, Part. II. Note zu S. 18.

durch Niederschläge veranlassen kann (33.) von dem Erfolge ihrer wechselseitigen Wirksamkeit unterscheiden.

78. Eine und eben dieselbe Ursache bringt also die Abscheidungen der Verbindungen bei der zusammengesetzten Verwandtschaft, und bei derjenigen hervor, wo zwei Säuren gemeinschaftlich darnach streben, sich mit einer Grundlage zu verbinden. Der einzige Unterschied besteht darin, daß bei dem einen Falle Neutralisation, und bei dem andern ein Ueberschuß von Säure vorhanden ist, dessen Wirksamkeit sich mit der Wirksamkeit des Auflösungsmittels vereinigt; in der That verschwindet auch dieser Unterschied, so bald man jenen Ueberschuß von Säure entweder durch einen Zusatz von Alkali, oder durch Abdampfen fortschafft.

Jener Ueberschuß von Säure hindert durch seine Einwirkung, daß die durch die Anlage einer Verbindung sonst entstehende Abscheidung überhaupt zu Stande kommt, oder daß sie so vollständig, wie bei der zusammengesetzten Verwandtschaft, erfolgt.

Auch kann derselbe auf die Verhältnismengen der Bestandtheile bei einigen Verbindungen einen nachtheiligen Einfluß haben (65.); so daß die Niederschläge oder festen Verbindungen, welche man durch die Wirksamkeit der Neutralsalze erhält, sich in einem weit gleichförmigeren Zustande befinden, als diejenigen, welche einen Ueberschuß von Säure oder Alkali zu überwältigen gehabt haben.

Was über das gemeinschaftliche Bestreben zweier Säuren, sich mit einer Grundlage zu verbinden, und über die Wirksamkeit zweier salzigen Verbindungen gesagt ist, muß sich auf die Wirksamkeit aller sauren und alkalischen Substanzen, und aller daraus gebildeten Verbindungen er-

strecken, wie groß auch die Anzahl der in Wirksamkeit befindlichen Substanzen seyn mag. In jedem Falle muß man eine saure und eine alkalische Kraft unterscheiden: wenn diese Kräfte im Gleichgerichte stehn, das heißt, wenn Neutralisation eintritt, so muß man dasjenige darauf anwenden, was von der wechselseitigen Wirksamkeit der Massentheile in neutralen Verbindungen auseinandergesetzt ist.

Wenn hingegen eine von beiden Kräften überschüssig vorhanden ist, so gilt für ihre Wirksamkeit die Erörterung, welche von der Einwirkung zweier Säuren auf eine Grundlage gegeben ist. (52.)

79. Eine irrige Vorstellung von der Verwandtschaft hat mancherlei Hypothesen über die Resultate der wechselseitigen Einwirkung der Salze veranlaßt: so hat man daraus, daß man ein gewisses Salz bei der ersten Krystallisation erhielt, den Schluß gemacht, es sey ein völliger Austausch der Grundlagen zwischen den Säuren vorgegangen, da doch ganz entgegengesetzte Verbindungen nach einander folgen, oder auch sich gleich anfangs bilden können, je nachdem, im Zeitpunkte der Krystallisation, die Verhältnismenge der auf einander einwirkenden Substanzen sich abändert; so daß man der Gefahr ausgesetzt ist, aus den Resultaten eben derselben Operation, nach den die Krystallisation begleitenden Umständen, widersprechende Folgerungen zu ziehen.

Man hat die Wirkungen der Sättigung, die ein von der Bestigkeit oder Tropfbarkeit ganz unabhängiges Resultat ausmachen, mit denen verwechselt, die von der wechselseitigen Wirksamkeit der Massentheile, und von der ih-

nen eigenthümlichen Cohäsionskraft herrühren: und man hat durch Zahlen die Kraft der Säuren, welche sich ihre Grundlagen auswählen sollten, darzustellen gesucht, da doch die Abscheidungen bloß im Verhältniß mit der Auflöslichkeit jeder Verbindung vorgehn.

Diese Auflöslichkeit ist keine absolute Eigenschaft, sondern sie hängt von dem Verhältnisse zwischen der Wirksamkeit des Wassers und zwischen der Cohäsionskraft ab; so daß die Resultate anders ausfallen, wenn ein anderes Auflösungsmittel als Wasser, oder auch, wenn in diesem eine andere, seine Wirksamkeit abändernde Substanz vorhanden ist. (Anmerkung I.)

Die vorigen Erscheinungen stimmen mit den oben (Abschnitt I. Kap. 3.) zergliederten, bei denen wir bloß die gegenseitige Einwirkung der aufgelöseten Substanzen betrachtet haben, völlig überein; so daß die mit Austausch der Grundlagen erfolgenden Abscheidungen und Niederschläge immer nur der Erfolg einer den Verbindungen eigenthümlichen Cohäsionskraft sind, die sich bloß nach ihrer wechselseitigen Wirksamkeit abändert: die latent gewordene Acidität und Alkalität tragen nur mittelbar dazu bei; allein die von mir aufgestellte Theorie setzt voraus, daß der Zustand der Sättigung durch gegenseitige Einwirkung salziger Substanzen keine Veränderung erleide; und dies will ich im nächsten Kapitel zu erweisen suchen.

F ü n f t e s K a p i t e l.

Von dem comparativen Sättigungsvermögen der Säuren und Alkalien.

80. Die wirkliche Menge der Säuren und Alkalien kann in den Flüssigkeiten, die ihren Namen führen, oder in den von ihnen gebildeten Verbindungen, sehr verschieden seyn; aber das Sättigungsvermögen, welches der Maaßstab für die Stärke der Säuren und Alkalien ist, kann nur in so fern bestimmt werden, als man ihre wahre Menge kennt.

Ueberhaupt ist es von Wichtigkeit, die wahren Mengen jeder Substanz zu kennen, die in Wirksamkeit gesetzt werden kann, weil sich die chemische Wirksamkeit nach der Menge ändert. Wenn die Rede von Verbindungen ist, so kann die Zusammensetzung derselben bloß durch das Verhältniß zwischen ihren Bestandtheilen bestimmt werden; und um dasselbe festsetzen zu können, muß man fast immer das Verhältniß der dabei gebrauchten Agentien kennen: die Erscheinungen, wozu jene Verbindungen beitragen, fordern, um erklärt werden zu können, ebenfalls diese Kenntniß.

Die Bestimmung der Verhältnismengen in einer Substanz, die man in Wirksamkeit setzen (als Agens anwenden) kann, oder die sich in einer Verbindung befindet, ist also der Hauptpunkt bei allen chemischen Nachforschungen: es ist der Zweck aller Methoden, aller Verfahrensarten, zu derselben zu gelangen, und dieser Zweck muß der Aufmerksamkeit der Chemiker stets gegenwärtig bleiben.

Da die Säuren und Alkalien die vorzüglichsten Agentien sind, deren man sich bei Zerlegungen, besonders bei der Zerlegung der Mineralien bedient; so muß man am meisten darauf bedacht seyn, die wahre Menge derselben in den Flüssigkeiten, die ihren Namen führen, oder in den von ihnen gebildeten Verbindungen, kennen zu lernen. Weil aber die Alkalien mit Ausnahme eines einzigen, so feuerbeständig sind, daß man ihre Menge leichter erforschen kann; so ist es nur bei den Säuren am schwierigsten, ein Resultat von hinlänglicher Genauigkeit zu erhalten.

Aus diesen Gründen werde ich mich etwas umständlicher über die Methoden einlassen, deren man sich bedient hat, um die Mengen von wahrer Säure in tropfbaren Flüssigkeiten, oder in festen Verbindungen zu bestimmen.

Die Arbeiten Kirwan's sind unter allen Bemühungen der Chemiker in Ansehung dieses Gegenstandes, sowohl wegen der Beharrlichkeit, womit er sie verfolgt hat, als wegen des Ansehens, das sie durch seinen Namen erhalten, die wichtigsten: indem ich aber bei den folgenden Betrachtungen seine Resultate, als diejenigen, welche das meiste Vertrauen verdienen, zum Grunde lege, werde ich zugleich die Unsicherheiten desselben zu zeigen suchen, und glaube dadurch die Absichten dieses geschickten Chemikers zu unterstützen.

Kirwan hat erstlich gesucht, die Menge von wahrer Säure zu bestimmen, die sich entweder mit Wasser in den gewöhnlichen Säuren, oder mit den alkalischen Grundlagen in Verbindung befindet; er hat sich dazu des salzsauren Gas bedient. Allein dieses Gas enthält einen,

und zwar unbestimmten, Theil Wasser in sich, und kann dasselbe ganz oder zum Theil fahren lassen, wenn man die dadurch gebildeten Verbindungen im Feuer behandelt. Zum Beweise dafür dient die Beobachtung, daß man, beim Zersehen des salzsauren Natrons durch Schwefelsäure, nachdem die Masse eine lange Hitze ausgehalten hat, von neuem die Entwicklung des salzsauren Gas durch einen Zusatz von Wasser lebhafter machen kann, indem dasselbe durch seine Verbindung und Verdunstung das Freiwerden dieses Gases eben so, wie bei den kohlensauren Verbindungen, befördert. Dieser Antheil von Wasser ist eine ziemlich bedeutende Quelle von Unzuverlässigkeit bei einer Substanz, die aus dem gasförmigen in den tropfbaaren Zustand übergeht, oder ein Bestandtheil fester Verbindungen wird.

Um die Menge wahrer Säure in den Verbindungen der übrigen Säuren zu bestimmen, setzte Kirwan anfangs voraus, daß die alkalischen Grundlagen eine gleiche Menge von jeder Art wahrer Säure aufnehmen: diese Voraussetzung hat ihn zu Bestimmungen verleitet, die sich von der Wahrheit entfernten, aber die Beobachtung hat ihn darüber belehrt, und er hat seine letzte Arbeit auf gewissere Grundsätze gebauet.

In demjenigen Werke, worin Kirwan die gereiften Früchte seiner langwierigen Untersuchungen darlegt *), be-

*) Bibl. Britann. Tom. IV. In Deutschland ist diese Arbeit Kirwan's durch einen Auszug in Gilbert's Annalen der Physik, vom Jahr 1802. Stück 7. S. 266, u. f. so wie die frühere durch v. Crell's chemische Annalen, Jahr 1792. B. 2. S. 326. 405. und Jahr 1793. B. 1. S. 56. 113. bekannt. B.

schreibt er zuerst die von ihm angestellten Beobachtungen über die Ausdehnung, welche Schwefelsäure, Salpetersäure und Salzsäure erleiden, wenn man sie vom achten Grade des Reaumur'schen Thermometers bis zu $16,9^{\circ}$ erwärmt, eine Strecke der Thermometerscale, die für chemische Beobachtungen hinreichend ist: er reducirt dann nach seinen Beobachtungen die Mengen von Säure, die sich in Säuren von verschiedenem specifischem Gewichte befinden, auf die Temperatur von 60° Fahrenheit ($12\frac{4}{9}^{\circ}$ Reaumur). Wir wollen sehen, wie er es angefangen hat, 1) um die durch Erhöhung der Temperatur verursachte Ausdehnung zu messen, 2) um die Menge von wahrer Säure zu bestimmen, die sich auf die verschiedenen specifischen Gewichte bezieht.

Er hat seine Versuche über die Ausdehnung an der Schwefelsäure bei drei Arten von verschiedenem specifischem Gewichte angestellt: die erste hatte das specifische Gewicht 1,856, und dieses nahm zu beim Erkalten, oder verminderte sich beim Erwärmen um 0,00068 auf jeden Grad, zwischen 60 und 70° Fahrenheit, und um 0,00043 auf jeden Grad, zwischen 60 und 49° : die zweite, deren specifisches Gewicht bei 60° Fahr. 1,700 betrug, nahm um 0,00036 auf jeden Grad der Temperatur, zwischen 60 und 70° , und um 0,00051 auf jeden Grad, zwischen 60 und 49° Fahrenheit, zu oder ab: die dritte, vom specifischen Gewichte 1,333, verlor oder gewann 0,00043 auf den Grad, zwischen 60 und 70° , und 0,00034 zwischen 60 und 49° Fahrenheit.

Ich möchte besorgen, daß es diesen Beobachtungen an völliger Genauigkeit fehle, weil die Resultate keinen re-

gelmäßigen Gang zeigen, ohne daß man irgend einen Grund dieser Ungleichheit wahrnehmen kann. Die zweite ändert ihr specifisches Gewicht zwischen 60 und 70° um weniger, in den niedrigeren Graden hingegen um mehr, als die erste und dritte.

Auch hat der Verfasser die Ausdehnbarkeit der Salpetersäure bei verschiedener Concentration und Wärme untersucht, und dabei gefunden, daß sie sich desto mehr ausdehnt, je concentrirter sie ist, auch daß sie sich bei den höheren Wärmegraden um mehr als bei den niedrigeren ausdehnt, wodurch die Beobachtung von Proust erklärt wird, der bei der Destillation einer concentrirten Salpetersäure, wobei noch ein Theil in der Retorte zurückbleibt, gefunden hat, daß der Rückstand von geringerem specifischem Gewichte, als der bei der Destillation übergegangene Theil ist, und daß die Destillation desto leichter wird, je mehr die Säure concentrirt ist *).

Kirwan hat bemerkt, daß die Salzsäure ausdehnbarer, als die Salpetersäure von gleichem specifischem Gewichte ist; aber jene Säure zeigt eine besondere Eigenschaft.

81. Die Schwefelsäure und Salpetersäure erleiden bei ihrer Verbindung mit dem Wasser eine Verdichtung, vermöge deren das specifische Gewicht der Verbindung ein anderes wird, als aus dem ursprünglichen specifischem Gewichte beider Mischungen entstehen sollte: dagegen entsprechen die specifischen Gewichte der verschiedenen Mischungen

*) Journal de Physique. Messidor an 10.

von Salzsäure und Wasser genau demjenigen, welches aus dem Gewichte des Wassers und der Säure entspringt, und welches Kirwan das mathematische specifische Gewicht nennt.

Diese Eigenthümlichkeit, welche die Salzsäure unterscheidet, von allen sonstigen Verbindungen, deren Umfang, wenn nicht eine besondere Ursache den entgegengesetzten Erfolg hervorbringt, geringer, als der Umfang der Bestandtheile zusammengenommen zu seyn pflegt, rührt wahrscheinlich daher, daß das salzsaure Gas bei seinem Uebergange in den tropfbaren Zustand, durch die große dazu erforderliche Verhältnismenge an Wasser eine solche Verdichtung erleidet, daß größere Verhältnismengen davon keine Kraft gegen dasselbe äußern, die eine merkliche Abänderung des Zustandes, worin es sich befindet, hervorzu bringen vermöchte.

Kirwan hat, indem er den Grad der Verdichtung der Schwefelsäure und der Salpetersäure mit den Ungleichheiten der specifischen Gewichte verbindet, eine Tafel zu Stande gebracht, um daraus die Menge von wahrer Säure abzuleiten; und um diese zu bestimmen, hat er diejenige Säure als wahre Säure angenommen, die im schwefelsauren Kali, im salpetersauren Natron, und in dem gut ausgetrockneten salzsauren Kali enthalten ist: da die Salzsäure durch Einwirkung des Wassers keine Verdichtung erleidet, so bedarf es für dieselbe keiner andern Tafeln, außer denen ihres specifischen Gewichtes.

Man muß hierbei voraussetzen, daß die Säure in den gut ausgetrockneten Salzen kein Wasser mehr enthält, oder man muß auf dasselbe keine Rücksicht nehmen: man

muß ferner voraussetzen, daß die Menge der Grundlage ganz genau bestimmt ist: man sieht also, daß jede Schätzung, wie sorgfältig auch dabei verfahren werden mag, einige Unzuverlässigkeit mit sich führt, die sich hernach auf alle Resultate erstreckt.

Die auf diese Art zu Stande gebrachte Tafel kann dazu gebraucht werden, um die Mengen von Säure, welche sich in einerlei Art von saurer Flüssigkeit bei verschiedenen specifischen Gewichten befinden, oder die Mengen von Säure verschiedener Art mit einander zu vergleichen; ihr Nutzen ist in vielen Fällen unstreitig; aber zweifelhaft scheint mir dasselbe für die Bestimmung der Bestandtheile salziger Verbindungen zu seyn, für welche sie der Verfasser besonders bestimmt hat. In diesem Falle scheint mir ihre Anwendung vor der directen Methode, deren sich die Chemiker sonst bedienen, keinen Vorzug zu haben: in der That muß man immer damit anfangen, die Verhältnißmenge der Grundlage zu bestimmen; darauf sättigt man sie entweder mit einer bestimmten Menge von Säure, deren wahrer Säuregehalt durch die Kirwansche Tafel bekannt ist, oder man schreitet zur Krystallisation, und hernach zu einem starken Austrocknen, um die Menge Wasser kennen zu lernen, welche die Wärme von der Verbindung abzuscheiden vermag, und alsdann nimmt man die von der Grundlage angenommene, und ungeachtet der Wärme behaltene Gewichtszunahme, als wahre Säure, so wie den Gewichtsverlust durch das starke Austrocknen, als Wasser an: da aber diese Bestimmung des Wassers immer nützlich ist, so können die Chemiker selten diesen letzten Versuch unterlassen. Es kommt bloß darauf an, daß
man

man wisse, ob es rathsam sey, sich in dieser Rücksicht an Kirwan's Tafel zu halten, oder die Gewichtszunahme, welche eine genau bestimmte Grundlage bei ihrer Sättigung angenommen, und bei einem starken Austrocknen behalten hat, als wahre Säure anzusehen: mir scheint es, als wenn man, indem man sich bloß an diese Gewichtszunahme hält, eine wenigstens eben so große Genauigkeit erreicht; denn Kirwan's Tafel setzt die Mengen von wahrer Säure nur nach dem mit einer Grundlage angestellten Versuche fest; sie hat daher alle Ungewißheit an sich, welche diese Bestimmung nothwendig mit sich führt, und außerdem noch alle die Unsicherheiten, welche einer aus mehreren gegebenen Stücken abgeleiteten Bestimmung eigen sind.

Ich sehe nicht ein, durch welche Gründe Kirwan zu der Auswahl derjenigen Salze, deren er sich bedient hat, bewogen ist: mir scheint es, als wären diejenigen Verbindungen zu dieser Absicht die tauglichsten, deren Grundlage bei einem starken Austrocknen weder sich verflüchtigt, noch auch leicht die Gefäße angreift, in welchen man diese vorläufige Operation vornimmt, um ihre Menge kennen zu lernen; dergleichen sind Baryt, Strontian und Kalk: diese Grundlagen bieten noch außerdem dadurch einen Vortheil dar, daß sie mit mehreren Säuren unauflöbliche Verbindungen bilden, vermittelt deren man die Mengen dieser Säuren in andern Verbindungen kennen lernen kann; aber die Salpetersäure, welche mit den alkalischen Grundlagen nur auflöbliche, und in der Hitze sich leicht zerlegende Verbindungen liefert, zeigt dadurch nicht leicht zu besiegende Schwierigkeiten, und Kirwan gesteht, daß seine Schät-

zungen salpetersaurer Verbindungen weniger genau, als die übrigen sind.

82. Aus den bisherigen Betrachtungen sieht man, daß die Tafeln, worin Kirwan die Bestandtheile der salzigen Substanzen vestsetzt, nicht als eine strenge Bestimmung derselben gelten können. Guyton hat, um die in denselben angenommenen Verhältnismengen zu prüfen, ein Mittel vorgeschlagen, welches mir eben so einfach, als über alle möglichen Einwendungen in seiner Genauigkeit erhaben scheint: „Dies Mittel besteht in der Vergleichung zwischen den Resultaten der Erfahrung und der Berechnung, in Ansehung der sehr in die Augen fallenden Wirkung vom Ueberschuß oder Mangel an der einen Substanz, nach der gegenseitigen Zerlegung.“ *)

Guyton bemerkt dem zu Folge, daß im Falle eines Austausches der Grundlagen zwischen zwei Salzen, die Mischung entweder neutral seyn, oder einen Ueberschuß an Säure, oder auch an Grundlage zeigen, und daß man bei einer vollständigen Zerlegung des einen Salzes, durch die Berechnung eben dasselbe Resultat, wie durch die Erfahrung erhalten muß: er untersucht nun, was nach Bergmann's Angabe der Verhältnismengen herauskommen muß, wenn man salzsauren Baryt mit schwefelsaurem Natron vermischt, er zeigt, daß dabei ein ansehnlicher Ueberschuß an Säure statt finden müsse; indessen bleibt die Mischung neutral: woraus man nothwendig schließen muß,

*) Ann. de Chim. Tom. XXV, p. 292. Mém. de l'Institut national, Tom. II.

daß sich Bergmann's Verhältnismengen von der Wahrheit entfernen.

Eine ähnliche Bemerkung macht Guyton über die Mischung von salpetersaurem Kalk und schwefelsaurem Kali, nach der Angabe einer von Kirwan im Jahr 1791 bekannt gemachten, jetzt schon verbesserten Tafel, und über schwefelsaures Natron mit salzsaurer Talkerde.

Richter scheint unter allen Chemikern zuerst auf die merkwürdige Eigenschaft salziger Verbindungen geachtet zu haben, daß sie im Zustande der Sättigung gar keine Veränderung leiden, wenn sie in einer Auflösung unter einander gegossen werden. Man wird in einer Anmerkung, die ich aus Fischer's Uebersetzung nehme, eine kurze Darstellung seiner Meinungen finden. (Anmerkung II.)

Ich habe mich durch meine eigenen Versuche davon überzeugt, daß der Sättigungszustand keine Veränderung erlitt, wenn man verschiedene Neutralsalze mit einander mischte, die entweder einen Niederschlag hervorbrachten, oder aus welchen man durch die Krystallisation solche Salze erhielt, die ihre Grundlagen ausgetauscht hatten; wofern man nur nicht metallische Salze anwandte, bei denen diese Uebereinstimmung der Sättigung nicht statt zu finden scheint. (Ueber die Geseze der Verwandtschaft *). Ich habe die Versuche mit mancherlei Verbindungen der Schwefelsäure, der schwefelichten, Phosphor-, Klee-, Essig-, und der Weinstein-Säure wiederholt, und ich habe bloß bei dem phosphorsauren Kali und Na-

*) S. 227, f. der deutschen Uebersetzung.

tron eine geringe Abweichung bemerkt, welche nämlich, da ich sie mit auflösblichen Salzen von kalkerdiger Grundlage vermischte, eine sehr schwache Acidität in der Flüssigkeit ließen: dieß deutet bloß auf eine Neigung der phosphorsauren Verbindungen, einen Ueberschuß von Grundlage aufzunehmen, welches man in der That bei einigen Verbindungen der Phosphorsäure bemerkt.

83. Ich versuchte die Verfahrensart Richter's und Guntou's

a) bei der Mischung von schwefelsaurem Kali und salzsaurem Baryt, nach den Angaben in Kirwan's letzten Tafeln: das schwefelsaure Kali enthält nach denselben 82,48 Theile Säure auf 100 der Grundlage; der salzsaure Baryt 31,80 Theile Säure auf 100 der Grundlage, und das salzsaure Kali 56,30 Theile Säure auf 100 der Grundlage: damit ein Wechsel zwischen den Grundlagen ohne Abänderung des neutralen Zustandes statt finden könne, muß eine Menge von Salzsäure vorhanden seyn, welche 100 Theile Kali zu sättigen vermöchte, das heißt, 56,30 Theile Säure: nun würden 56,30 Theile Salzsäure 177,04 Theile Baryt sättigen; aber 177,04 Theile Baryt würden 88,52 Theile *) Schwefelsäure zu ihrer Sättigung erfordern, wovon sich aber nur 82,48 Theile im schwefelsauren Kali befinden, oder es müßten im salzsauren Baryt nur 164,96 Theile Baryt, statt der angegebenen 177,04 Theile mit 56,30 Theilen Schwefelsäure verbunden seyn.

*) Dies setzt also voraus, daß im schwefelsauren Baryt gerade 50 pr. C. Säure enthalten sind. F.

b) Bei der Mischung von schwefelsaurem Natron und salzsaurem Baryt: damit sie einander mit Austausch der Grundlage zersetzen könnten, müßten im schwefelsauren Natron 115,42 Theile, statt 127,65 Theile Säure, oder im salzsauren Baryt 253,36 Theile, statt 230,84 Theile Baryt, mit 73,41 Theilen Säure vorhanden seyn.

c) Wenn man auf gleiche Art die Mischung von salpetersaurem Kalk und schwefelsaurem Kali berechnet, so findet man, daß zu 100 Theilen Kalk 179,50 Theile Säure, statt 143 Theile erforderlich seyn würden; so daß bei den angegebenen Verhältnismengen 36,50 Theile Schwefelsäure mangeln, um die Sättigung alles Kalkes zu bewirken, oder es muß sich diese Grundlage im salpetersauren Kalk etwa in geringerem Verhältnisse befinden.

d) Schwefelsaures Ammonium, und salzsaurer Baryt, zeigen bei ihrer wechselseitigen Zerlegung noch größere Mißverhältnisse. Damit schwefelsaures Ammonium und salzsaurer Baryt *) ihre Grundlagen verwechseln und zugleich im neutralen Zustande bleiben könnten, müßten im schwefelsauren Ammonium 268,86 Theile Säure, statt 383,80 Theile, oder im salzsauren Baryt 767,60 Theile Baryt, statt 537,73 Theile, mit 171 Theilen Säure vorhanden seyn.

Einen Theil dieser Abweichung kann man zwar auf die Angaben über den salzsauren Baryt rechnen, den größten Theil davon aber muß man gewiß in der Angabe über das schwefelsaure Ammonium suchen, worin, wie sich

*) Im Original steht durch einen Druckfehler *sulfate*,

aus anderweitigen Betrachtungen ergibt, die Verhältnismenge der Säure viel zu groß angegeben ist: in seiner ersten Tafel hatte Kirwan dieselbe in dem Verhältnisse 100 zu 95 festgesetzt, ein Verhältniß, welches wieder in der entgegengesetzten Art zu geringe ist.

Diese Abweichungen sind zu beträchtlich, als daß man sie durch die mehr oder minder starke Verhältnismenge von Säure, die man in dem sich bildenden schwefelsauren Baryt annehmen kann, erklären könnte; außerdem ließe sich auch diese Annahme, wozu man, wenn der Austausch zwischen zwei im neutralen Zustande befindlichen Salzen vorgeht, gar nicht berechtigt ist, auf die Mischung von salpetersaurem Kalk und schwefelsaurem Kali nicht anwenden.

Wenn man diesen Versuch mit schwefelsaurem Ammonium macht, so muß man ihm erst die geringe Spur von Säure benehmen, welche diese Verbindung nach der Krystallisation an sich hat; indessen ist die hierzu erforderliche Menge von Ammonium so unbedeutend, daß sie die Verhältnisse zwischen den Bestandtheilen dieses Salzes nicht merklich verändert.

84. Die bisherigen Bemerkungen scheinen mir nothwendig zu der Folgerung zu führen, die ich in meinen Untersuchungen über die Gesetze der Verwandtschaft nur angedeutet habe, die aber Richter ausdrücklich behauptet hat, daß nämlich die verschiedenen Säuren sich in übereinstimmigen Verhältnissen mit den verschiedenen alkalischen Grundlagen verbinden, um zu einem neutralen Verbindungszustande zu gelangen: diese Betrachtung kann sehr nützlich seyn, um die Versuche über die Verhältnisse der Bestandtheile in den Salzen zu prüfen, selbst um diejenigen zu

bestimmen, über welche die Erfahrung noch keinen Ausspruch gethan hat, und um das leichteste und sicherste Verfahren zu bestimmen, wodurch dieser für die Chemie so wichtige Zweck erreicht werden kann; allein 1) kann man davon nur bei solchen salzigen Substanzen Gebrauch machen, deren Zerlegung man, ohne dreifache Salze zu bilden, bewirken kann; oder wenigstens muß man die Vergleichung nur auf solche Verbindungen bauen, worin sie keine dreifachen Salze geben. 2) Man kann diese Vergleichung nur bei solchen Substanzen gebrauchen, welche neutrale Verbindungen bilden können, eine Eigenschaft, die ich als das unterscheidende Merkmal der Säuren und Alkalien festgesetzt habe: aus diesem Grunde müssen die Salze, deren Grundlage die Thonerde ist, davon ausgeschlossen werden, weil die Thonerde nicht nur keine vollständige Sättigung mit den Säuren hervorbringt, sondern auch die Beihülfe eines Alkali bedarf, um den Alaun zu bilden, welcher selbst alsdann noch einen Ueberschuß von Säure behält; 3) man darf die Verbindungen nur im neutralen Zustande anwenden, weil der Ueberschuß an Säure oder Alkali nur durch eine andere Substanz gemessen werden könnte, wodurch das Resultat zu verwickelt werden würde.

Man darf, diese Ausnahmen bei Seite gesetzt, nur sorgfältig die Verhältnismengen einer Säure gegen die verschiedenen alkalischen Grundlagen bestimmen: nachher ist es hinlänglich, die Verhältnismenge einer einzigen Verbindung von jeder andern Säure mit einer alkalischen Grundlage kennen zu lernen, wozu man diejenige auswählt, die zum Versuche am bequemsten ist: so erfährt

man durch eine leichte Rechnung die Verhältnismengen dieser Säure in allen übrigen Verbindungen.

85. Diese genaue Uebereinstimmung der Verhältnismengen einer Säure gegen verschiedene Grundlagen, und einer Grundlage gegen verschiedene Säuren, entspricht der von mir gegebenen Theorie über die gegenseitige Einwirkung, vermöge deren sich Säuren und Alkalien gegenseitig sättigen: sie beweiset, daß diese gegenseitige Wirksamkeit nicht bloß eine Kraft ist, die in gewissem Grade zwischen zwei einzelnen Körpern statt findet, sondern daß sie eine und eben dieselbe in sämtlichen mit Acidität und Alkalität versehenen Substanzen ist, oder daß ihre Wirkungen sich bloß nach dem Grade unterscheiden, in welchem sie einer jeden eigen sind. Da Kirwan unter allen Chemikern, die vor mir diesen Gegenstand bearbeitet haben, eine der meinigen am meisten ähnliche Meinung geäußert hat, so glaubte ich bei der Auseinandersetzung der Verschiedenheiten zwischen uns etwas verweilen zu müssen. Denn ob sie gleich auf den ersten Blick unbedeutend scheinen, so haben sie uns dennoch zu ganz verschiedenen Resultaten geführt.

86. Um die Verwandtschaftsgrade der alkalischen Grundlagen zu bestimmen, setzt Kirwan vor *): 1) daß die zur Sättigung eines gegebenen Gewichts von jeder Grundlage erforderliche Menge von wahrer Säure sich verhält, wie die Verwandtschaft der Grundlagen gegen die Säure, verhalte; 2) daß die zur Sättigung eines gegebe-

*) Man vergl. Kirwan's Versuche und Beobacht. aus dem Engl. übers. von Crell. B. 1. St. 2. S. 36. F.

nen Gewichts von jeder Säure erforderliche Menge von Grundlage, sich gerade wie die Verwandtschaft derselben Säure gegen die Grundlage verhalte; so daß eine stärkere Verwandtschaft einerseits, eine geringere Menge von einem der sättigenden Principien, und andererseits wieder eine größere Menge davon fordert: vermittelst dieses Widerspruchs vertheidigt er das Daseyn der Wahlverwandtschaft, und schätzt ihre Stärke, unabhängig von den in Wirksamkeit befindlichen Quantitäten, deren Einfluß er doch anerkannt hatte; nachher bauet er auf die Bestimmungen der Wahlverwandtschaften, die Resultate der doppelten Verwandtschaften, und das Verhältniß zwischen ruhenden und trennenden Verwandtschaften. Indem er auf diese Art die bestimmenden Kräfte zweier Verbindungen sinnreich in ruhende und trennende Kräfte eintheilt, nimmt er bei Vergleichung dieser Kräfte auf die in Wirksamkeit befindlichen Mengen keine weitere Rücksicht, und sieht die durch die Menge der von ihr gesättigten alkalischen Grundlage gemessene Verwandtschaft einer Säure, als eine unveränderliche Kraft an, so daß die Zerlegung vollständig erfolgt, sobald die eine nach der eben von mir angezeigten Art berechnete Kraft stärker als die andere wird. Dagegen habe ich gezeigt (75.), daß die in einer Mischung sich bildenden Salze, wenn nicht eine beträchtliche Cohäsionskraft den Wechsel der Grundlagen bewirkt, nach den Verhältnismengen der entgegengesetzten in Wirksamkeit befindlichen Substanzen verschieden ausfielen.

Jener gelehrte Chemiker sucht seine Theorie von den nach seiner Methode bestimmten ruhenden und trennenden Verwandtschaften durch einige Beispiele zu unterstützen, in

welchen die jeder Verwandtschaft zugeschriebenen Zahlen mit den sich bildenden Verbindungen zusammenstimmen: will man aber Zahlen, die zur Darstellung von Wirkungen ausgewählt sind, einige Gültigkeit zugestehen; so will ich aus seiner Tafel selbst solche nehmen, die diese Probe nicht zu bestehen im Stande sind. Wenn man z. B. schwefelsaures Kali mit salzsaurem Baryt vermischt, so wird die Verwandtschaft der Schwefelsäure, durch die Menge von Kali, welche sie zu sättigen vermag gemessen, durch 121, die Verwandtschaft der Salzsäure zum Baryt durch 314 ausgedrückt, welches für die ruhenden Verwandtschaften 435 giebt; die Verwandtschaft der Schwefelsäure zum Baryt ist 200, die Verwandtschaft der Salzsäure zum Kali 177, also die trennenden Verwandtschaften nur 379 *); so daß also gar keine Zerlegung vorgehen sollte, und dennoch ist sie vollständig: eben so, wenn man salzsauren Strontian mit schwefelsaurem Kali vermischt, erhält man für die ruhenden Verwandtschaften nur 337, und für die trennenden nur 315 **).

87. (Im Original 88.) Die chemische Wirksamkeit ist wechselseitig, die Verwandtschaft ist derselben proportional; die Sättigung ist ein gemeinschaftlicher Punkt für sämtliche Säuren, und sämtliche alkalische Grundlagen. Will

*) Man sehe Kirwan's physisch-chemische Schriften, übersetzt von Crell. B. 5. Tabelle 3. zu S. 260. F.

**) Die drei folgenden Paragraphen sind in der Urschrift mit 88. 87. und 88. bezeichnet, in der Uebersetzung mit 87. 88 a) und 88 b) B.

man die sättigende Eigenschaft der Säuren gegen eine Grundlage vergleichen, so muß man die Mengen von jeder Säure in Vergleich ziehen, die zur Hervorbringung des gleichen Erfolgs, nämlich der Sättigung der Grundlage nöthig sind; man wird also die Verwandtschaft zweier Säuren gegen eine Grundlage, als im umgekehrten Verhältnisse mit der Menge stehend, betrachten müssen, die von jeder der beiden Säuren zur Sättigung der Grundlage erforderlich ist, wie ich im ersten Kapitel behauptet habe. Vergleicht man die alkalischen Grundlagen, so wird man sie eben so betrachten müssen, und diejenige Grundlage, welche, in geringerer Menge angewandt, die Sättigung bewirkt, wird eine kraftvollere Wirksamkeit äußern, und eine größere Verwandtschaft besitzen. Endlich haben wir eben gesehen, daß die Verhältnisse zwischen diesen beiden Kräften in allen von Säuren und Alkalien gebildeten Verbindungen unveränderlich bleiben.

88 a). (Im Original 87.) Wenn durch meine bisherigen Bemerkungen erwiesen ist, daß das Sättigungsvermögen der Maaßstab für die Kraft oder für die Verwandtschaft ist, welche die Säuren als Säuren besitzen; so muß man von dieser comparativen Verwandtschaft eine ganz andere Vorstellung annehmen, als man in den Verwandtschaftstafeln vestgesetzt hat.

Die Flußpathsäure muß nach Richter's Versuchen der Stärke nach die erste Säure seyn, weil 1000 Theile davon 1882 Theile Kalk sättigen.

Die Phosphorsäure steht hinter dieser zunächst; nach Bauquelin sättigen 1000 Theile davon 1440. Darauf folgt die Salzsäure, nachher die Schwefelsäure und Salpe-

tersäure, zwischen welchen der Unterschied noch nicht gehörig bestimmt ist.

Wendet man ein gleiches Verfahren bey den Alkalien an, so steht nach Kirwan's Versuchen, die mir weit genauer als Richter's Bestimmungen scheinen, das Ammonium zuerst; ihm zunächst Bitter- und Kalkerde; nachher Natron, Kali, Strontian und Baryt.

Ich nehme die Kohlensäure bei dieser Vergleichung nicht mit, weil die kohlensauren Verbindungen, womit Kirwan seine Versuche angestellt hat, fast alle einen veränderlichen Ueberschuß von Alkali enthalten: in Ansehung der übrigen Säuren sind die Verhältnismengen der Bestandtheile ihrer Verbindungen nur bei einer so geringen Anzahl, und mit so weniger Genauigkeit bestimmt, daß man sich ihrer nicht bedienen kann, um für dieselben den Platz in der Reihe der Verwandtschaften zu bestimmen, ob sie gleich in Rücksicht der zu ihrer Sättigung erforderlichen Menge von den verschiedenen Grundlagen, eine gleiche Ordnung befolgen.

88 b). (Im Original 88.) Um dieses Resultat mit der gewöhnlich angenommenen Reihe der Verwandtschaften zu vereinigen, muß man in den Eigenschaften der sich verbindenden Substanzen, und in den Umständen, worin sie sich befinden können, die natürliche Erklärung der Thatfachen aussuchen, wodurch man zu ganz andern Bestimmungen verleitet worden ist: hier finde ich bloß in der Cohäsionskraft, deren Wirkungen man mit den Wirkungen der Wahlverwandtschaft verwechselt hat, die Ursache dieser Verschiedenheit, ohne noch die Umstände zu untersuchen, wodurch die Verhältnismengen einer Verbindung bestimmt

werden. Der schwefelsaure Baryt besitzt im Vergleiche mit Verbindungen, die im Wasser auflöslich gemacht werden können, eine beträchtliche Cohäsionskraft, und er befindet sich in Ansehung sämtlicher Säuren in eben demselben Falle, wie die Thonerde, welche eine starke Concentration erlangt hat, z. B. im Porzellan oder im Sapphir. Würde man nicht sagen, wenn man die Thonerde bloß in diesem Zustande der Verdichtung kenne, die Schwefelsäure habe gar keine Verwandtschaft gegen sie? Wird nicht das Alkali, welches im Glase mit der Kieselerde verbunden ist, unauflöslich in den Säuren, welche es so leicht daraus abscheiden würden, wenn nicht die in dieser Verbindung vorhandene Cohäsionskraft ihrer Wirksamkeit zu mächtig geworden wäre?

Wenn man behauptet, daß die Schwefelsäure eine stärkere Verwandtschaft als die übrigen Säuren zum Baryt hat, so bedenkt man nicht, daß auch diese Säure selbst, wenn sie nicht sehr concentrirt ist, und wenn ihre Einwirkung nicht durch Hülfe der Wärme unterstützt wird, nicht mehr Wirksamkeit gegen den schwefelsauren Baryt äußert, als die übrigen Säuren, und daß folglich ihre Verwandtschaft nicht mehr als jede andere gegen die Cohäsionskraft der schwefelsauren Verbindung vermag, welche man nicht mit der Kraft zu sättigen, oder der Alkalität entgegen zu wirken, verwechseln darf.

Dem Baryt eine weit stärkere Verwandtschaft, als dem Ammonium, gegen die Kohlensäure zuschreiben, heißt die Behauptung aufstellen, daß eine viel größere Kraft nöthig wäre, um den Widerstand der Ausdehnbarkeit in

einer kleinen, als in einer großen Menge von ausdehnbarer Flüssigkeit zu überwinden *).

89. Was man auch für eine Meinung über die Wahlverwandschaft annehmen mag, so wird man doch nicht umhin können, eine auffallende Beziehung zwischen dem Sättigungsvermögen der Säuren, und den unveränderlichen Verhältnismengen der verschiedenen Alkalien, welche sie zu sättigen vermögen, anzuerkennen: auch wird man gestehen müssen, daß diese Eigenschaften mit der Verwandschaft der Säuren gegen die Alkalien im Verhältnisse stehen müssen. Hieraus muß man schließen, daß zwischen der Verwandschaft der Schwefelsäure und der Salzsäure gegen den Baryt, nur ein geringer Unterschied statt finden kann, wenn man der letzten nicht den Vorrang zugestehen will; indessen nimmt man gewöhnlich bei der ersten die größte Verwandschaft gegen diese Grundlage an, bloß weil daraus ein unauflöslicher Niederschlag entsteht. Aber der salzsaure Baryt wird auch durch essigsaures Blei und salpetersaures Silber zerlegt, obgleich diese Oxyde gegen die Säuren, mit denen sie diese auflösblichen Verbindungen bilden, so geringe Wirksamkeit äußern, daß sie deren Acidität nicht vollständig zu sättigen vermögen.

*) Wenn Ammonium und kohlensaures Gas sich mit einander verbinden, so muß die Elasticität beider durch die Verwandschaft überwunden werden, da im Gegentheile bei der Verbindung von Baryt und Kohlensäure, nur die Elasticität der letztern vernichtet werden darf. Hierzu kommt, daß 100 Theile Baryt nur etwa 28 Theile Kohlensäure sättigen; da hingegen 100 Theile Ammonium gegen 104 Theile Kohlensäure sättigen können.

Um die Niederschläge zu erklären, bringt man gegen den Ueberschuß an Kraft in der Salzsäure, über die Kraft in der Essigsäure den Unterschied in Anschlag, welcher sich in der Verwandtschaft der Dryde gegen die eine und gegen die andere Säure befindet: man bleibt bei diesem Unterschiede stehen, wenn sich Zahlen finden, die mit dieser Annahme übereinstimmen können, so entfernt sie auch davon sind, wirkliche Eigenschaften, wie das Sättigungsvermögen, darzustellen; endlich sieht man im geringsten nicht auf die Unauflöslichkeit der Niederschläge, ob man gleich hernach bei der Erklärung ihrer Eigenschaften von derselben Gebrauch macht.

Was ich in diesem Abschnitte über die Verwandtschaften auseinandergesetzt habe, leidet keine Anwendung mehr auf die Einwirkung mehrerer Säuren gegen eine Grundlage, oder mehrerer Grundlagen gegen eine Säure, sobald Temperaturveränderungen vorgehen, welche auf die Cohäsionskraft Einfluß haben; vorzüglich wenn eine Verschiedenheit in der Ausdehnbarkeit vorhanden ist, welche noch durch die, vermittelt der chemischen Wirksamkeit entbundene oder sonst hinzukommende Wärme, vermehrt wird.

Nachdem ich die Folgen von der entgegengesetzten Wirksamkeit der Tropfbarkeit und Bestigkeit, so wie der Acidität und Alkalität, untersucht habe, will ich zu den Veränderungen übergehen, welche der Wärmestoff in der wechselseitigen Verwandtschaft der Grundtheilchen der Körper, und in der Verwandtschaft, welche die Verbindungen bildet, hervorzubringen vermag.

Anmerkungen

zum zweiten Abschnitt.

Erste Anmerkung

(zu S. 79.)

Man kann nach dem Grade der Auflöslichkeit beurtheilen, was für Salze sich in einer tropfbaren Flüssigkeit, z. B. in einem Mineral-Wasser, beisammen befinden können, indem man, zur Bequemlichkeit des Ausdrucks, diese Verbindungen so betrachtet, als ob jede für sich in der Flüssigkeit besonders vorhanden wäre: so kann z. B. ein Wasser nicht zu gleicher Zeit kohlensaures Natron, und ein Salz mit talkerdiger Grundlage enthalten. Auch kann es ein Kalksalz und eine schwefelsaure Verbindung nur in solchen Verhältnissen enthalten, daß der schwefelsaure Kalk, der sich daraus bilden kann, die Menge nicht übersteigt, welche die Flüssigkeit aufgelöst erhalten kann. Doch muß man für die Vermehrung der Auflöslichkeit, welche von der gegenseitigen Einwirkung der Salze herrühren kann, noch etwas darüber annehmen.

Die ungleiche Auflöslichkeit bei verschiedenen Wärmegraden ist die Quelle einer zuerst von Scheele, und hernach von Gren beobachteten Erscheinung *): ein Wasser, welches Natron, Talkerde, Schwefelsäure und Salzsäure enthält, giebt beim Abdampfen salzsaures Natron, und beim Abkühlen schwefelsaure Talkerde; wird aber dies Wasser dem Gefrieren ausgesetzt; so krystallisirt sich im Gegentheile das schwefelsaure Natron.

Die

*) Journal des Mines, No. XXVII. p. 163. Gren's neues Journal der Physik, B. 4. S. 224. Scheele's erste Entdeckung dieser immer merkwürdigen, nach R. Grundsätzen aber leicht erklärbaren Thatsachen, findet sich in der 31. Abhandl. im 2ten Th. seiner von Hermbstädt herausgegebenen Schriften, S. 397. Anmerk. bei Bereitung der Magnesia alba.

Die Auflöslichkeit des schwefelsauren Natrons, nimmt so plötzlich bei Erniedrigung der Temperatur ab, daß dieses Salz, nach Blagden's Beobachtung *), den Gefrierpunkt des Wassers nur um einen Grad des Fahrenheitschen Thermometers weiter hinabbringen kann; alsdann scheidet es sich schnell ab, und krystallisirt sich; die Auflöslichkeit des salzsauren Natrons hingegen nimmt sehr wenig ab, und dieses Salz kann die Temperatur des Wassers um 28 Grad desselben Thermometers unter den Gefrierpunkt bringen, ohne sich niederzuschlagen, wenn seine Menge einen Theil gegen vier Theile Wasser beträgt. Eine Temperatur also, die nur ein wenig unter dem Gefrierpunkte ist, muß die Krystallisation des schwefelsauren Natrons bewirken, so wie die Siedehitze, welche die comparative Auflöslichkeit des schwefelsauren Natrons stark vermehrt, die Krystallisation des salzsauren Natrons. Diese durch die Temperatur hervorbrachte Verschiedenheit, ist daher eine natürliche Folge davon, daß die Salze durch die Krystallisation abgeschieden werden, und sie beweiset ganz unläugbar, daß man in der That die Salze nicht, als in einer Flüssigkeit, woraus man sie erhalten kann, schon völlig gebildet, ansehen darf, weil man, durch Veränderung in den Verhältnissen ihrer Auflöslichkeit, in den sich bildenden Verbindungen eine ganz andere Ordnung zu bewirken vermag; sondern daß vielmehr ihre verschiedene Auflöslichkeit unter den jedesmahligen Umständen, worin sie sich befinden, die Ordnung ihrer Abscheidung und Krystallisation bestimmt.

Weil Gren mit den übrigen Chemikern die Salze in einer Flüssigkeit als so vorhanden betrachtet, wie das Abdunsten sie hervorbringt; so sagt er: das durch die Kälte abgeschiedene schwefelsaure Natron bilde nicht wieder salzsaures Natron, wenn man es mit salzsaurer Bittererde vermengt, und die Mischung bei einer höhern Temperatur abdampfen läßt, und er habe in dieser Absicht mehrere vergebliche Versuche angestellt: ich weiß nicht, was ihn dabei hat täuschen können; aber es bildete sich, da ich gleiche Gewichtsmengen von salzsaurer Zalkerde und ausgetrocknetem schwefelsaurem Natron zusammenmischte, eine dicke Rinde von salzsaurem Natron; die gegenseitige Ein-

*) Philos. Transact. 1788.

wirkung der Salze vermehrt nur bis auf einen gewissen Punkt die Auflöslichkeit des salzsauren Natrons.

Obgleich das schwefelsaure Natron im Wasser leicht auflöslich ist, so hält es doch dieses Wasser in seinen Krystallen nur schwach zurück, wie man daraus sieht, daß es so leicht an der Luft efflorescirt; dadurch erkläre ich eine Thatsache, die sonst auf den ersten Anblick der Regel zuwider scheint, welche ich über die Bildung der Salze, nach dem Verhältnisse ihrer Auflöslichkeit, festgestellt habe. Wenn man das Wasser aus den Salinen im Departement de la Meurthe abdunsten läßt, so bildet sich ein starker Satz von schwefelsaurem Natron, ohne Krystallisationswasser; indessen bleibt ein Theil schwefelsaures Natron in der Mutterlauge, und krystallisirt sich nur beim Erfalten: hier geht eben dasselbe vor, als wenn man ausgetrockneten salzsauren oder salpetersauren Kalk mit einer gesättigten Auflösung von salpetersaurem Kali vermischt; ein Theil des salpetersauren Kali wird niedergeschlagen, weil sich das Salz mit kalterdiger Grundlage sogleich eines Theils Wasser bemächtigt, ob es gleich die Eigenschaft besitzt, vermöge seiner Einwirkung die Auflöslichkeit des salpetersauren Kali zu vermehren.

Ein ähnliches Resultat erhält man auch, wenn man eine Mischung von schwefelsaurem Ammonium und salzsaurem Natron abrauchen läßt: es bildet sich ein beträchtlicher Niederschlag von schwefelsaurem Natron, der kein Wasser enthält, obgleich dieses Salz fast eben so auflöslich ist, wie das salzsaure Ammonium.

Davy hat merkwürdige Beobachtungen über die Wassermenge angestellt, welche das salpetersaure Ammonium beim Krystallisiren an sich behält, je nachdem das Abdunsten bei verschiedenen Temperaturen geschieht *), so wie auch über die Veränderungen, welche dieser Umstand in seiner Krystallisation hervorbringt. Die beiden äußersten Gränzen bilden das prismatische, bei der Temperatur der Atmosphäre erhaltene salpetersaure Ammonium, welches zugleich das meiste Krystallisationswasser enthält, und das dichte, oder in sehr feinen Nadeln angeschossene, welches durch Abrauchen bei 119 Grad Reaumur entsteht;

*) Biblioth. Britann. No. 148.

das fibröse, welches bei 17 Grad Reaumur abgeraucht ist, hält zwischen den beiden vorigen das Mittel.

Die Unauflöslichkeit eines Salzes kann durch die Einwirkung einer sich dabei befindlichen Substanz dergestalt bezwungen werden, daß ihre Wirkung verschwindet, und daß eine andere Ordnung von Verbindung eintritt, welche man nach der Kenntniß von der Auflöslichkeit der einzelnen Substanzen nicht hätte erwarten sollen. Wenn man z. B. die Auflösung des Blei-Dryds durch Natron mit einer Auflösung von schwefelsaurem Natron vermischt; so erfolgt nur ein sehr geringer Niederschlag *); der größte Theil des Blei-Dryds bleibt aufgelöst, obgleich das schwefelsaure Blei unauflöslich ist, und sogar der Einwirkung der Säuren kräftig widersteht; aber es ist im Natron, womit es hier in Berührung ist, sehr leicht auflöslich, und bildet damit ein dreifaches Salz, wie die Talkerde mit dem Ammonium und der Salzsäure.

Die Wirkungen, welche ich der Cohäsionskraft zuschreibe, rühren eigentlich nur von der Unauflöslichkeit, das heißt, von dem Verhältnisse der Cohäsionskraft gegen die chemische Wirksamkeit des Wassers her; deshalb fallen die durch diese Ursache bestimmten Verbindungen oft ganz anders aus, sobald die Tropfbarkeit durch die bloße Einwirkung der Wärme hervorgebracht ist.

Wenn man in einem Platin-Tiegel eine Mischung von salzsaurem Kalk und schwefelsaurem Baryt stark genug erhitzt; so schmilzt die Masse so klar, daß sie wie Wasser aussieht: nach dem Abfühlen findet man, daß sie aus schwefelsaurem Kalk und aus salzsaurem Baryt zusammengesetzt ist, den man größtentheils durch ein schnelles Waschen daraus abscheiden kann; denn wenn man ein verlängertes Sieden anwenden wollte, so würde sich der schwefelsaure Kalk zersetzen: diesen merkwürdigen, von mir wiederholten Versuch verdankt man, wie man mir gesagt hat, den in Seguin's Laboratoris vorgenommenen Arbeiten.

Wenn man auf gleiche Weise eine Mischung von schwefelsaurem Natron, und kohlensaurem Kalk der Hitze aussetzt; so schmilzt dieser sehr klar, und durch die Wirksamkeit der Bestandtheile verwandelt sich die schwefelsaure Verbindung, ver-

*) Ueber die Gesetze der Verwandtschaft. S. 222.

mittelt eine Beimischung von Kohle zu einer schwefelhaltigen umgeändert, in kohlenzure, bei dem vom Bürger Leblanc erfundenen Verfahren ein Natron zu erhalten, welches das im Handel vorkommende ersetzen kann.

Diese Beobachtungen zeigen, daß die Cohäsionskraft, welche, wenn das Wasser zum Auflösungsmittel dient, die stärksten Wirkungen zu erzeugen vermag, ganz entgegengesetzte hervorbringen kann, wenn eben dieselben Substanzen ohne Beiritt des Wassers auf einander einwirken: auch bestätigen sie, daß die vorgehenden Abscheidungen keinesweges die unmittelbare Wirkung der comparativen Verwandtschaft, sondern der Cohäsionskraft sind, die unter den jedesmaligen Umständen zwischen einigen Substanzen stärker, als zwischen andern wird.

Die Chemiker haben zwar die Verwandtschaften auf nassem Wege und auf trockenem Wege von einander unterschieden; doch ohne die Ursachen anzugeben, wodurch die Wirkungen einer Kraft, die sie als unveränderlich ansahen, verschieden ausfielen; auch verwechselten sie die von dem verschiedenen Zustande des Schmelzens, und die von der durch die Einwirkung des Wärmestoffs erhöhten Flüchtigkeit herrührenden Wirkungen mit einander. Fischer bemerkt in einer von den gelehrten Anmerkungen, welche er der deutschen Uebersetzung meiner Untersuchungen über die Verwandtschaft beigefügt hat, daß Hahnemann vor mir in einer Uebersetzung von Demachy's Laborant im Großen behauptet hat, daß die Zerlegungen chemischer Verbindungen bloß von den Verhältnissen ihrer verschiedenen Auflösbarkeit herrührten *).

Zweite Anmerkung

(zu S. 84.)

Es folgt hier in der Urschrift eine Uebersetzung dessen, was ich in meiner Uebersetzung von Berthollet's Recherches etc. S. 229 = 235. über Richter's Entdeck. in der Verwandtschaftsl. gesagt habe, welches ich den Leser a. a. O. nachzusehen bitte. F.

*) Ueber die Gesetze der Verwandtschaft; deutsche Ueb. S. 186.

D r i t t e r A b s c h n i t t.

W o m W ä r m e s t o f f.

E r s t e s K a p i t e l.

Von solchen Wirkungen des Wärmestoffs, die von den Wirkungen der Verbindung unabhängig sind.

90. Die Ursache der Wärme, die ich, von welcher Art auch ihre Natur eigentlich seyn mag, durch Wärmestoff bezeichne, besitzt eine so weitgreifende Wirksamkeit, und äußert dieselbe unter so mannigfaltigen Umständen, daß es sehr wichtig ist, jede ihrer Wirkungen genau zu würdigen, um sie bei den zusammengesetzteren Erscheinungen in Anschlag zu bringen. Ich will also zuerst an die vorzüglichsten Grundbegriffe von den Veränderungen erinnern, welche die Wärme bei solchen Körpern hervorbringt, auf welche sie allein einwirkt.

Wenn mehrere Körper von verschiedenen Wärmegraden mit einander in Berührung gebracht werden; so entsteht, mehr oder weniger schnell, in ihnen sämtlich eine gleichförmige und gemeinschaftliche Temperatur.

Wenn Wasser auf dem Nullpunkte, aber noch tropfbar, mit einem gleichen Gewichte von Wasser, welches die

Temperatur von 60° hat, gemischt wird; so bekommt die Mischung eine Wärme von 30° . Der Wärmestoff vertheilt sich also zwischen gleichartigen Körpern nach dem Verhältnisse ihrer Mengen.

91. Die Vertheilung der Temperatur erfolgt aber nicht mehr nach diesem Gesetze, sobald die Körper in ihrer materiellen Beschaffenheit, oder in ihrem Aggregatzustande verschieden sind. Die Erfahrung zeigt zum Beispiel, daß ein Metall, in eine Wassermenge von gleichem Gewichte und von höherer Temperatur getaucht, um mehrere Grade des Thermometers an Wärme zunimmt, als das Wasser dabei abgenommen hat, und zwar geschieht dies für jede Art von Metall in einem andern Verhältnisse.

Hieraus muß man schließen, daß der Wärmestoff, welcher die Temperatur des Wassers um einen Grad erhöht, bei einem Metalle von gleichem Gewichte dieselbe um mehrere Grade erhöhen würde, und daß diese Erhöhung für jedes Metall anders ausfallen mußte.

92. Eine ähnliche Fähigkeit zeigt sich bei allen Körpern: sie nehmen sämmtlich bei der Verbindung mit einer gleichen Menge von Wärmestoff verschiedene Temperaturen an. Diese Fähigkeit läßt sich messen: zu diesem Zwecke sieht man diejenige Menge von Wärmestoff als die Einheit an, welche dazu erforderlich ist, um eine Gewichtseinheit desjenigen Körpers, mit welchem man die übrigen vergleicht, um einen Grad der Temperatur zu erhöhen. Man bestimmt dann durch die Erfahrung, welche Menge von Wärmestoff nothwendig ist, um auch dieselbe Gewichtseinheit des andern Körpers um einen Temperaturgrad zu erhöhen. Diese comparative Menge von Wärme-

stoff heißt die specifische Wärme des Körpers. Auch hat man diese Eigenschaft der Körper, daß sie verschiedener Mengen von Wärmestoff bedürfen, um einerlei Veränderungen der Temperatur zu erleiden, mit dem Namen Capacität für den Wärmestoff bezeichnet, und man sieht diese Eigenschaft als eine ihnen zukommende comparative Kraft an. Ich werde mich beider Ausdrücke ohne Unterschied bedienen.

Ein Beispiel wird dieses anschaulicher machen. Gesetzt, ein Körper, dessen Temperatur auf dem Nullpunkte steht, werde in eine gleiche Gewichtsmenge Wasser von 50° Wärme getaucht, und die Temperatur der Mischung, nachdem sie zum Gleichgewicht gelangt ist, betrage 30° ; so hat hier das Wasser, durch Mittheilung eines Theiles von seinem Wärmestoffe an dem eingetauchten Körper, 20° an seiner Temperatur eingebüßt, und eben diese Menge von Wärmestoff, deren Verlust für das Wasser 20° beträgt, hat beim Uebergange in den eingetauchten Körper die Temperatur desselben um 30° erhöht.

Bei solchen ungleichen Temperaturveränderungen zweier Körper von gleichem Gewichte, durch einerlei Menge von Wärmestoff, ist es augenscheinlich, daß derjenige, dessen Veränderung am größten ist, weniger Wärmestoff bedarf, um eine Veränderung von einem Grade zu erleiden, und daß die dazu nöthige Menge von Wärmestoff desto geringer seyn muß, je größer seine Temperaturveränderung war: folglich steht die specifische Wärme zweier Körper im umgekehrten Verhältnisse mit den Temperaturveränderungen, welche einerlei Menge von Wärmestoff in zwei gleichen Gewichtsmengen dieser Körper hervorbringt. Wäre einer

von beiden Körpern Wasser; so könnte man dessen specifische Wärme als die Einheit annehmen, und es würde leicht seyn, die specifische Wärme des andern durch ihr Verhältniß zu dieser Einheit zu bestimmen.

So würde man bei dem obigen Beispiele unter den angegebenen Voraussetzungen finden, daß sich die specifische Wärme des eingetauchten Körpers, zur specifischen Wärme des Wassers, wie 20 zu 30, oder wie 2 zu 3 verhält, das heißt, daß die specifische Wärme dieses Körpers $\frac{2}{3}$ beträgt, wenn die specifische Wärme des Wassers als Einheit angenommen wird.

Man kann dem Bisherigen zufolge die Regel festsetzen: wenn man einen Körper in eine gleiche Gewichtsmenge von Wasser von einer andern Temperatur taucht, und hierauf, nachdem Alles zum Gleichgewicht gekommen ist, die vom Wasser erlittene Temperaturveränderung als den Zähler, die vom eingetauchten Körper erlittene als den Nenner eines Bruchs anschreibt; so hat man an diesem Bruche den Ausdruck für die specifische Wärme des untersuchten Körpers.

Hätte man ungleiche Gewichtsmengen von einem andern Körper und vom Wasser genommen, so müßte man das Resultat mit dem Gewichte des Wassers multipliciren, und durch das Gewicht des Körpers dividiren *).

*) Die specifische Wärme des Wassers, d. h. die Quantität Wärme, wodurch die Temperatur von einer Gewichtseinheit, z. B. von 1 Gran Wasser, um 1° der sotheiligen Scale verän-

93. Diese Bemerkungen gelten aber nur, wenn die untersuchten Körper in einerlei Zustande beharren; wenn sie aber, ohne in Verbindung zu treten, von dem besten zum tropfbaren Aggregatzustande, oder umgekehrt, überge-

dert werden kann, sey $= 1$; so werden A Gran Wasser, wenn ihre Temperatur um 1° verändert werden soll, eine Quantität Wärme $= A$ erfordern. Soll aber die Temperatur um a Grad verändert werden, so werden sie eine Quantität Wärme $= Aa$ erfordern. Die specifische Wärme eines andern Körpers sey in dem obigen Sinne $= x$, so werden B Gran dieses Körpers eine Quantität Wärme $= Bx$ erfordern, wenn die Temperatur um 1° geändert werden soll. Soll die Temperatur um b Grade verändert werden, so wird dazu Bb Wärme erforderlich seyn. Haben nun beide Körper verschiedene Temperaturen, und es zeigt sich, nachdem sie zusammengebracht sind, und das Gleichgewicht der Temperatur hergestellt ist, daß das Wasser seine Temperatur um a Grad, der andere Körper aber die seinige um b Grad verändert habe, so läßt sich x finden. Denn da der kältere Körper gerade so viel Wärme gewonnen, als der wärmere verloren hat, so haben wir $Aa = Bbx$; also $x = \frac{Aa}{Bb}$ welches die im Text wörtlich ausgedrückte Regel ist.

Diese Regel setzt voraus, daß, wenn ein Körper nach und nach um mehrere Grade nach der Thermometerscale erwärmt oder abgekühlt wird, für jeden einzelnen Grad Veränderung, in allen Fällen gleiche Quantitäten von Wärme hinzukommen, oder hinweggehen müssen. Dieses ist zwar nicht streng richtig, und die Regel giebt daher nur eine Annäherung; allein De Luc hat durch eine mühsame und sehr verdienstliche Arbeit gezeigt, daß der Gang des Quecksilbers wenigstens zwischen dem Frost- und Siedepunkte, beinahe gleichen Schritt mit der Wärme hält. Man sehe dessen Untersuchungen über die Atmosphäre, aus dem Französ. übersetzt. Leipzig, 1776-1778. Th. 1. S. 355, f.

hen, so bieten sich andere Erscheinungen dar: das Wasser liefert hiervon ein merkwürdiges Beispiel.

Mischt man eine beliebige Menge von festem Wasser oder Eis, dessen Temperatur auf dem Gefrierpunkte steht, mit einer gleichen Gewichtsmenge von Wasser, bei 60° Reaumur; so erhält man doppelt so viel tropfbares Wasser, wie vorher von der Temperatur des Gefrierpunkts.

Diese Erscheinung ließ sich nach demjenigen, was wir bisher über die Vertheilung der Temperatur gesagt haben, gar nicht vorhersehn. Bei Untersuchung der Thatsache finden wir, daß das feste Wasser, ohne Erhöhung seiner Temperatur, tropfbar geworden ist, und daß das tropfbare Wasser 60° Wärme verloren hat. Der bei jener Temperatur in ihm befindliche Wärmestoff, ist also gänzlich auf die Schmelzung des Eises verwandt worden, und wir gelangen durch diese Erscheinung zu nachstehenden richtigen Folgerungen:

Wenn das Eis in den tropfbaren Zustand übergeht, so verbindet es sich mit einer Menge von Wärmestoff, welcher die Temperatur in einer gleichen Gewichtsmenge von Wasser vom Nullpunkte bis auf 60° Reaum. zu erhöhen vermag.

Festes und tropfbares Wasser, beide von der Temperatur des Gefrierpunkts, sind darin von einander verschieden, daß das tropfbare noch so viel Wärmestoff mehr enthält, daß eine gleiche Gewichtsmenge von Wasser dadurch vom Nullpunkte bis zur Temperatur von 60° erhöht werden könnte; aber dieser Wärmestoff

hat durch seine Verbindung die Wirksamkeit gegen das Thermometer verloren.

Hiernach ist leicht zu begreifen, warum ein mit zersplittertem Eise umgebenes Thermometer, selbst mitten in einem Raume, dessen Temperatur über dem Gefrierpunkte ist, dennoch fortdauernd auf dem Nullpunkte bleibt, und nicht eher zu steigen anfängt, bis alles Eis tropfbar geworden ist.

94. Das Tropfbarwerden ist nicht der einzige Umstand, wo der Wärmestoff eine Verbindung eingeht, und seine Wirksamkeit auf das Thermometer verliert.

Wenn man ein Thermometer in Wasser taucht, und dasselbe erhitzt; so zeigt es die allmähliche Temperaturerhöhung des Wassers bis zum Sieden an; aber auf diesem Grade kommt es zum Stillstande: die noch weiter hinzukommende Wärme bewirkt bloß eine schnellere Verwandlung des Wassers in Dampf, aber keine Erhöhung der Temperatur mehr. Das in den Dampf gebrachte Thermometer bleibt ebenfalls auf dem Siedepunkte darin stehen, so lange noch Wasser im tropfbaren Zustande vorhanden ist: sobald aber die Verwandlung in Dampf vollendet ist, äußert der Wärmestoff, der sich zu verbinden fortfährt, seine Wirksamkeit auf das Thermometer und die Temperatur steigt.

Diese Thatsache beweiset, daß sich der Wärmestoff im Wasser, wenn es aus dem tropfbaren Zustande zur Dampfgestalt übergeht, anhäuft, und, eben so wie beim Tropfbarwerden desselben, seine Wirksamkeit gegen das Thermometer verliert: die Menge von Wärmestoff, welche hierbei verloren geht, würde nach den Erfahrungen des berühmten

Watt, die Temperatur in einer gleichen Gewichtsmenge von Wasser, welches nicht in Dampf verwandelt würde, um 943° Fahrenheit, (oder um 419° Reaumur) oder um etwas über 500 Grade des hunderttheiligen Thermometers erhöhen *).

95. Der auf solche Art in Verbindung getretene Wärmestoff kommt wieder zum Vorschein, und äußert wieder seine Wirkung auf's Thermometer, wenn der Wasserdampf zum Beispiel in einem (unter 80° Reaumur abgeköhlten) Gefäße aufgefangen wird; dann tritt er den Wärmestoff, welchem er die Dampfgestalt verdankt, an das Gefäß ab, und wird wieder tropfbar: und seine Rückkehr in den tropfbaren Zustand dauert so lange fort, bis das Gefäß zur Temperatur der Siedehitze gelangt ist.

Eben so bringt Wasser, welches, der Kälte ausgesetzt, noch im tropfbaren Zustande eine Temperatur unter dem Gefrierpunkte angenommen hat, das Thermometer in dem Augenblicke des Gefrierens sogleich wieder bis zum Gefrierpunkte hinauf. Die Menge von Eis, welche sich in diesem Augenblicke bildet, hängt theils von der Menge des noch tropfbaren Wassers, welches die von dem gefrierenden ausgeschiedene Wärme in sich zu nehmen vermag, und theils von dem in der ganzen Masse vorhandenen Grade der Kälte ab; so daß man die Menge des Eises, welches sich bilden wird, vorher bestimmen kann, wenn

*) De Luc's neue Ideen über die Meteorologie; aus dem Franz. übers. Berlin, 1787. Th. 1. S. 249-258. F.

man das Gewicht des Wassers nebst dem Grade der Kälte kennt, wozu es gelangt ist *).

*) Es sey eine Quantität von a Gran Wasser um n Grad unter Null erkaltet, wie viel Eis kann in derselben entstehen? Die gesuchte Menge sey x , also die Menge des tropfbarbleibenden $a - x$. Beim Gefrieren von x Gran Wasser, wird so viel Wärme frei, daß dadurch die Temperatur von x Gran flüssigem Wasser, um 60° erhöht werden kann. Man sieht leicht, daß die Temperatur von $2x$ Gran, nur um 30° , von $3x$ Gran, nur um 20° u. durch eben die Quantität Wärme erhöht werden würden; kurz, daß die zu erwärmenden Quantitäten, im verkehrten Verhältnisse mit der Erhöhung der Temperatur stehen. Da nun in unserm Falle durch das Gefrieren von x Gran Wasser, die Temperatur der übrigen $a - x$ Gran nur bis Null, d. h. um n Grad erhöht wird, so haben wir die Proportion $a - x : x = 60 : n$; also $na - nx = 60x$, woraus folgt $x = \frac{n}{60 + n} a$. Wäre $n = 1$, so ist $x = \frac{1}{61} a$; wäre $n = 2$, so ist $x = \frac{2}{62} a$ u. s. f.

Ich setze absichtlich diese nicht schwierige Rechnungen vollständig auseinander, um junge Chemiker auf die Vortheile des Studiums der Mathematik aufmerksam zu machen. In dieser Absicht noch Folgendes. Man kann die Aufgabe umkehren, und vermittelst derselben, auf einem meines Wissens noch nicht versuchten Wege, die Menge der Wärme finden, die bei dem Gefrieren des Wassers frei wird. Zu dem Ende läßt man eine Quantität Wasser $= a$, unter Null erkalten. Seine Temperatur sey n Grad unter Null. Durch Erschütterung bringt man zum Frieren, was gefrieren will; sobald das Thermometer auf Null gestiegen ist, gießt man das tropfbar gebliebene Wasser ab, und wiegt wie viel Eis entstanden ist, so hat man das was oben x hieß, was wir aber, weil es eine gegebene GröÙe ist, hier b nennen wollen. Dagegen ist nun das, was oben durch die Zahl 60 ausgedrückt war, die gesuchte GröÙe, und heiÙe y ; so haben

96. Aehnliche Erfolge finden bei allen Körpern statt, wenn sie durch den alleinigen Einfluß der Wärme aus einem der drei Aggregatzustände, dem festen, tropfbaren, und dampfförmigen, in einen andern übergehen.

Man hat den Wärmestoff, welcher sich hierbei anhäuft, und seine Wirkung auf's Thermometer verliert, gebundene (latente) Wärme, oder gebundenen Wärmestoff, und dagegen den Wärmestoff, in wie fern er thermometrische Wirkungen hervorbringt, freien Wärmestoff genannt.

97. Wird ein Körper, einer Atmosphäre von höherer Temperatur, als die seinige, ausgesetzt; so wird er allmählig wärmer, bis alle seine Grundtheilchen die Temperatur der ihn umgebenden Flüssigkeit angenommen haben. Ist aber dieser Körper eine Masse von Eis bei derjenigen Temperatur, welche nahe unter dessen Schmelzpunkte ist, so werden sich diejenigen Eistheilchen, welche die äußerste Schicht ausmachen, mit dem Wärmestoffe verbinden, und zu tropfbarem Wasser werden: in der nächstfolgenden Schicht wird hierauf eben dasselbe vorgehen: bei jedem solchen Vorgange wird der das Eis zerschmelzende Wär-

wir, wie oben, die Proportion $a - b : b = y : n$, oder $b : a - b = n : y$: also $y = \frac{a - b}{b} n$. Wäre $a = 600$

Gran; $b = 25$ Gran; $n = 2\frac{1}{2}$ Gran; so wäre

$y = \frac{600 - 25}{25} \times 1\frac{1}{2} = 23 \times 1\frac{1}{2} = 57\frac{1}{2}$, d. h. beim Gefrie-

ren einer Quantität Eis, würde so viel Wärme frei, daß dadurch die Temperatur einer eben so großen Quantität Wasser um $57\frac{1}{2}$ Grad erhöht werden könnte. F.

mestoff gebunden, und verliert die Kraft, in der Temperatur des Eiskerns eine Veränderung zu bewirken; dieser bleibt also unveränderlich auf dem Nullpunkte: bei niedrigeren Temperaturgraden nimmt er aber, wie die übrigen Körper, eine gleichförmige Temperatur an.

Wenn wir uns nun einen, von allen Seiten durch eine Umgebung von Eise, bei der Temperatur des Gefrierpunkts verschlossenen Raum vorstellen, in welchem keine Gemeinschaft mit dem äußern Mittel statt findet; so wird der in diesen Raum etwa eingeschlossene Wärmestoff, da ihm die innere Eisfläche nach allen Seiten hin Schranken setzt, über welche hinaus er nicht wirken kann, die innersten Schichten zum Schmelzen bringen, und diese Wirkung wird fortwähren, bis aller Wärmestoff, welcher die innere Temperatur über den Gefrierpunkt erhöht, gänzlich erschöpft seyn wird; alsdann aber wird das Schmelzen aufhören.

98. Durch diese Betrachtungen ist man dahin gelangt, die Menge von Wärmestoff, die sich während irgend einer Erscheinung entbindet, auf eine andere, als die oben (92.) angegebene Art, zu messen. Die Erscheinung darf in dieser Absicht nur im innern Raume der Eisumgebung vorgehen: sammelt man alsdann sorgfältig alles Wasser, welches sich während derselben gebildet hat, so wird dieses die Menge des frei gewordenen, und durch das Schmelzen des Eises gebundenen Wärmestoffes anzeigen.

Um das Resultat dieses Versuches auf die oben angenommene Einheit für den Wärmestoff zu bringen, darf man nur das Gewicht des erhaltenen Wassers mit 60 multipliciren, so wird man die Menge von Wasser finden,

deren Temperatur durch den entbundenen Wärmestoff um einen Grad erhöht worden wäre *).

Die aus einem Körper während des Erhaltens ausgeschiedene Menge von Wärmestoff, läßt sich mit den bei einer chemischen Erscheinung entbundenen, vergleichen, vermittelst der Gewichtsmengen von Wasser, deren Temperatur sie um einen Grad zu erhöhen vermögen; denn sie verhalten sich eben so zu einander wie diese.

99. Um bei dieser Art von Versuchen die gehörige Genauigkeit zu erreichen, hat man ein eigenes Werkzeug, das Calorimeter, erfunden. Den mit diesem Werkzeuge von Lavoisier und Laplace angestellten Versuchen, verdankt man die genauesten Kenntnisse über die Wirkungen des Wärmestoffs, und die beste Theorie der Wärme. Ihre Arbeiten dienen mir hier vorzüglich zum Wegweiser **).

Man

*) Wären nämlich bei einem solchen Versuche a Gran Eis geschmolzen, so haben sie eine solche Menge von Wärme gebunden, daß dadurch die Temperatur von a Gran Wasser um 60° hätte erhöht werden können. Eben diese Wärme würde also die Temperatur von 60mal mehr Wasser, d. h. von $60a$ um einen Grad erhöht haben. Nun wird die Quantität Wärme, welche die Temperatur von 1 Gran Wasser um 1° verändert, durch 1 ausgedrückt; also wird die Menge der Wärme, welche $60a$ Gran Wasser, um 1° Temperatur verändert, durch $60a$ ausgedrückt werden müssen. F.

**) Mém. sur la chaleur; in den Mémoires de l'Académie des Sciences. 1780. übers. in Lavoisiers phys. chem. Schriften, von Weigel. Greifswalde, 1785. B. 3. S. 292, f.

Man muß sich das Calorimeter als aus zwei concentrischen Höhlungen bestehend, vorstellen, die durch eine metallische Scheidewand von einander getrennt sind: in beiden Höhlungen befindet sich zerstoßenes Eis.

Es ist nothwendig, das äußere Eis stets auf dem Schmelzpunkte zu erhalten, damit das innere durch seine Berührung mit demselben immer auf dem Nullpunkte bleibe.

Das innere muß, ehe es hineingelegt wird, befeuchtet werden, damit das Resultat nicht, wegen des am Ende des Versuchs im Eis zurück bleibenden Wassers, zu geringe ausfalle. (Dritte Anmerkung.)

100. Um nun die Wärmecapacität eines Körpers zu bestimmen, bringt man eine Gewichtseinheit von ihm, von einer bestimmten Temperatur, in dem inneren Raume des Calorimeters: hernach sammelt man, mittelst eines Hahns, alles Wasser genau, welches beim Schmelzen des Eises vermöge des Wärmestoffes entstanden ist, den der untersuchte Körper unterdessen abgab, daß er von seiner vorigen Temperatur bis zum Gefrierpunkte erkaltete: der Versuch bestimmt also die Menge von Wärmestoff, welche sich aus der Gewichtseinheit dieses Körpers entbindet: seine Temperatur ist um eine gewisse Anzahl von Graden niedriger geworden, bis er die Temperatur des Eises angenommen hat; man dividirt also durch die Zahl derselben, so hat man die zur Veränderung von einem Grade gehörige Entbindung des Wärmestoffs *).

*) Man dividirt das 60fache Gewicht des entstandenen Wassers, durch die Temperatur, welche der eingeschlossene Körper

Betrüge die zum Versuche genommene Masse des Körpers nicht gerade die Gewichtseinheit, so müßte man das Resultat des Versuchs durch das wirkliche (absolute) Gewicht des Körpers (in der angenommenen Gewichtseinheit ausgedrückt) dividiren, alsdann erhielte man das der Gewichtseinheit zugehörige Resultat.

101. Vergleicht man die vorige Methode (92.) genau mit der jetzt angegebenen, so wird man finden, daß beide nicht wesentlich verschieden sind, und daß beide Methoden zu denselben Resultaten führen; indessen unterschei-

beim Anfange des Versuchs hatte, so erhält man die specifische Wärme des Körpers.

Der Körper, dessen Gewicht $= 1$, habe vor dem Versuche die Temperatur n° Reaumur; durch sein Abkühlen bis 0° R. entstehe eine Menge Wasser $= a$; so war die ganze Wärme, die in ihm vor dem Versuche über 0° vorhanden war, $= 60 a$. (Man sehe Anm. zu S. 98.)

Diese Wärme aber hatte die Gewichtseinheit unsers Körpers vor dem Versuche auf n° Reaum. erhöht; folglich ist nur der n te Theil von ihr erforderlich, wenn seine Temperatur nur um 1° verändert werden soll; d. h. seine specifische Wärme ist

$$= \frac{60 a}{n}.$$

Wäre das Gewicht des untersuchten Körpers nicht $= 1$, sondern $= p$ gewesen, so würde der Quotient $\frac{60 a}{n}$ nur an-

zeigen, wie viel Wärme erforderlich sey, um die Temperatur des ganzen Gewichts p um 1° zu verändern. Man will aber nur diejenige Wärme wissen, wodurch die Temperatur einer einzigen Gewichtseinheit um 1° verändert wird; diese wird p mal kleiner seyn: also ist die specifische Wärme des Körpers

$$= \frac{60 a}{np}.$$

F.

den sie sich durch einige Umstände, die aber fast allenthalben zum Vortheil der letzten sind.

Die Methode der Mischungen macht es nothwendig, bei den Resultaten auf die Wirkung der großen dabei gebrauchten Gefäße, und auf die Zerstreuung derjenigen Wärme Rücksicht zu nehmen, die theils der Atmosphäre, theils den umgebenden Körpern während der Zeit mitgetheilt wird, daß die Temperatur der Mischung zur Gleichförmigkeit gelangt: die Ungleichheit im specifischen Gewichte der Substanzen, z. B. des Wassers und Quecksilbers, setzt der Erlangung einer gleichförmigen Temperatur eine beträchtliche Schwierigkeit entgegen: die Einwirkung, welche das Wasser als Auflösungsmittel gegen mehrere Substanzen äußert, macht das Resultat verwickelt, und es wird unmöglich, die Erfolge rein zu übersehn, wenn sich eine Verbindung bildet, oder wenn eine Veränderung des Aggregatzustandes vorgeht, wie beim Verbrennen oder Athmen: endlich kann man die gasartigen Körper nur in so geringer Menge dabei anwenden, daß diese Art von Versuch durchaus kein zuverlässiges Resultat giebt.

Der Gebrauch des Calorimeters hingegen macht nur eine einzige leichte Verbesserung nothwendig, über die Wirkung nämlich, welche durch die Wärmecapacität des Gefäßes hervorgebracht wird, worin die flüssigen Körper befindlich sind, die man dem Versuche unterwirft; man kann vermittelt dieses Instrumentes eben so bequem die Menge des Wärmestoffs bestimmen, welche bei chemischen Processen frei wird, als die, welche einen Körper während seines Erkaltens verläßt.

Indessen ist es schwierig, durch das Calorimeter die specifische Wärme der luftförmigen Substanzen zu bestimmen, weil man beträchtliche Mengen derselben nöthig hat, um eine gewisse Menge Eis zu schmelzen: zu diesem Behufe läßt man ein bestimmtes Maaß derselben durch eine im Calorimeter befindliche gewundene Röhre (eine Art von Schlange) hindurchströmen; man beobachtet, vermöge eines in der Zuleitungsröhre angebrachten Thermometers die Temperatur, welche man ihnen gegeben hat, so wie diejenige, die sie beim Ausgange aus dem Apparate noch besitzen, und man beurtheilt ihren Verlust an Wärmestoff nach der Menge von Eis, welche dadurch zum Schmelzen gebracht ist. Obgleich die Versuche über die Gasarten nicht den Grad von Genauigkeit erreicht haben, welchen die Urheber derselben sich vorgesetzt hatten; so muß man doch schon ihre ersten Resultate der Wahrheit viel näher schätzen, als diejenigen, welche man durch die Mischungen erhalten hat.

102. In den jetzt eben angeführten Betrachtungen liegt der Erklärungsgrund von den bedeutenden Ungleichheiten, die man zwischen den Bestimmungen Crawford's, der sich der ersten Methode bedient hat *), und den Bestimmungen bei Lavoisier und Laplace antrifft. Auch wundert man sich hiernach nicht weiter über die Abweichungen bei Crawford selbst, der nach seinen ersten Versuchen den Sauerstoffgas eine 87mal größere Wärmecapacität, als dem Wasser zugeschrieben, und nach seinen

*) Crawford Vers. und Beobacht. über die Wärme der Thiere u. übers. von Crell. 2te Aufl. 1789.

spättern Versuchen dieselbe bis auf 4,749 verringert hat, da die französischen Naturforscher sie nur 0,65 finden *); diese Bestimmung, obgleich von ihnen selbst gar nicht für sicher ausgegeben, muß doch mehr Zutrauen erwecken, als die crawfordsche.

103. Man hat gesehen, daß sich der Wärmestoff bei den durch Mischungen hervorgebrachten Modificationen der Temperatur, nach dem Verhältnisse der Capacitäten und der Mengen vertheilt, und daß er sich bei Veränderungen der Aggregatzustände in den Körpern anhäuft oder vermindert, und daß die Körper bei den entgegengesetzten Veränderungen wieder die vorige Menge von ihm annehmen. Ein ähnlicher Erfolg findet bei allem Wechsel von Verbindungen statt, die von einer Bindung oder Entbindung des Wärmestoffs begleitet sind: die Verfasser der Denkschrift über die Wärme, haben auf diese Betrachtungen folgende Grundsätze gebauet.

Wenn sich beim Bilden einer Verbindung, oder bei irgend einer Veränderung des Aggregatzustandes, die freie Wärme verringert; so wird dieselbe völlig wieder zum Vorschein kommen, wenn die Substanzen wieder in ihrem vorigen Zustande zurückkehren: und umgekehrt, wenn beim Entstehen einer Verbindung, oder bei einer Veränderung des Aggregatzustandes, die freie Wärme vermehrt wird; so wird diese neue Wärme bei der Rückkehr der Substanzen

*) Recueil de Mém. par Seguin. Tom. I.

zu ihrem ursprünglichen Zustande wieder verschwinden.

Oder, diesen Grundsatz allgemein ausgedrückt, alle wahren oder scheinbaren Wärmeveränderungen, die ein System von Körpern durch Veränderungen des Zustandes erleidet, kommen in entgegengesetzter Ordnung wieder zum Vorschein, wenn das System wieder zu seinem vorigen Zustande gelangt.

104. Der Wärmestoff bringt in den Körpern noch eine andere Wirkung hervor, deren Beziehungen auf die Temperaturveränderungen man untersuchen muß: er dehnt sie aus und vergrößert ihre Dimensionen.

Die Ausdehnung, welche die Körper durch eine bestimmte Erhöhung der Temperatur erleiden, ist bei den ausdehnungsfähigen Flüssigkeiten weit beträchtlicher, als bei den tropfbaren, und bei diesen wieder größer, als bei festen Körpern.

Die tropfbaren sind nicht nur unter einander in Ansehung ihrer Ausdehnbarkeit durch die Wärme verschieden; sondern man hat auch beobachtet, daß die Ausdehnungen eben derselben Flüssigkeit, mit den Erhöhungen der Temperatur nicht in gleichem Verhältnisse stehen, und immer verhältnißmäßig größer werden, je näher sie dem Punkte kommt, wo sie sich in Dampf verwandeln muß *).

*) De Luc über die Atmosphäre. B. II.

In denen von Ellicot, Smeathon *), dem General Roy **), Laplace und Lavoisier ***), über die Ausdehnung fester Körper durch die Wärme angestellten Versuchen, entdeckt man keine Beziehung dieser Ausdehnungen gegen die Wärmecapacität der Körper, oder ihre Härte, oder ihre sonst bekannten Eigenschaften, außer etwa gegen den Grad ihrer Schmelzbarkeit, wie es mir scheint: so dehnt sich unter den Metallen das Platin am wenigsten aus, Blei und Zinn hingegen zeigen diese Eigenschaft im höchsten Grade: unter den Gläsern dehnt sich dasjenige, in welchem sich Blei-Oxyd befindet, weit stärker aus, als diejenigen, welche davon nichts in sich enthalten.

Man kann also vermuthen, daß feste Körper sich gegen den Wärmestoff, in Beziehung auf Schmelzbarkeit, eben so verhalten, wie tropfbare in Beziehung auf die Verdampfbarkeit; und daß ein und eben derselbe feste Körper, bei weit von einander entfernten Temperaturen, nicht gleiche Grade von Ausdehnung erleiden, sondern bei der Annäherung an den Schmelzungspunkt verhältnißmäßig stärker ausgedehnt werden würde.

Man findet hier eine Bestätigung des Grundsatzes, daß die chemischen Ursachen schon einen Einfluß äußern, ehe sich noch die Wirkungen, welche sie hervorbringen sollen, offenbaren können. (II.)

*) Philos. Transact. 1788.

**) Ebendas. 1785.

***) Gesammelte Denkschriften von Seguin. II.

105. Diese Beobachtungen zeigen, daß die Körper von der Wärme, aber nicht alle gleich stark, ausgedehnt werden. Tropfbare Körper werden durch gleiche Temperaturveränderungen weit stärker als feste, und weit weniger als ausdehnsame, in ihrem Umfange verändert; aber beim Uebergange von einem Aggregatzustande in einen andern, richten sich die Ausdehnungen schon zum Theil nach dem neuen der Substanz bevorstehenden Aggregatzustande: endlich stimmen die Umfangserweiterungen nicht mehr mit den Temperaturveränderungen überein, wenn ein Körper aus dem festen in den tropfbaren, oder aus diesem in den ausdehn samen Aggregatzustand übergeht. Man muß sehn, wie man diese verschiedenen Erscheinungen mit den Gesetzen, nach welchen die Wärme wirkt, und die wir eben auseinander gesetzt haben, vereinigen, und was für eine Uebereinstimmung zwischen den thermometrischen Wirkungen, und zwischen den in eine Verbindung tretenden Mengen von Wärmestoff statt finden könne.

106. Die Temperatur eines Körpers, in welchem Aggregatzustande er sich auch befinde, setzt sich mit der Temperatur der umgebenden Körper ins Gleichgewicht (90.): der Wärmestoff strebt also stets dahin, sich in einem Zusammenhange von Körpern, in gewissen, ihren Zustand gemäßen Verhältnissen zu vertheilen.

Pictet nennt diese Eigenschaft des Wärmestoffs, sich zwischen verschiedenen Körpern, nicht nach dem Verhältnisse ihrer mechanischen Masse, sondern nach der ihrem jedesmaligen Zustande zukommenden Capacität, gleichförmig so zu vertheilen, daß sie sämtlich zu gleicher Temperatur gelangen, die Spannung (tension) desselben: man kann

dieselbe mit dem Bestreben einer elastischen Substanz vergleichen, welche sich mit den übrigen ähnlichen Substanzen, die auf sie einwirken, der Elasticität nach ins Gleichgewicht setzt; indessen muß man sie von der ausdehnenden Kraft der ausdehnbaren Flüssigkeiten unterscheiden, denn ob sie gleich die Quelle von dieser ist, so ist sie doch bei allen Körpern in jedem Aggregatzustande wirksam, und ihre Wirkung ist desto größer, je weiter die Temperaturen der Körper von einander abweichen, woraus man den Schluß ziehen kann, daß der Wärmestoff zwischen Körpern von verschiedener Temperatur desto kräftiger thätig ist, je mehr Spannung er besitzt.

107. Wir haben gesehen, daß die Temperatur während der Schmelzung des Eises nicht erhöht wurde; dieselbe Erscheinung findet bei den übrigen festen Körpern statt, wenn sie zur Tropfbarkeit übergehen, wosern diese Wirkung nicht etwa durch besondere Umstände versteckt wird: hieraus sieht man, daß die Temperaturerhöhung bei festen Körpern bloß von dem Widerstande herrührt, den die Cohäsionskraft gegen die Kraft des Wärmestoffs äußert *), und die Beobachtung hatte uns schon vorher dahin geleitet, beide Kräfte als einander entgegengesetzt zu betrachten. So

*) Man bemerke diesen Satz sorgfältig, der auf den Sinn mehrerer Stellen im Folgenden großen Einfluß hat. B. behauptet nämlich im Folgenden allgemein, daß alle Temperaturerhöhung bloß die Folge eines Widerstandes sey, den der Wärmestoff findet. Ist kein Widerstand da, so bewirkt er nicht Temperaturerhöhung, sondern bloß Ausdehnung. F.

bald man aber durch Druck die Entfernung verringert, welche die Massentheilchen, sich selbst überlassen, vermöge des zwischen ihnen wirksamen Wärmestoffs haben sollen; so lassen sie den Wärmestoff fahren, der für ihrem jetzigen Zustande überschüssig ist, und ihre Temperatur wird um diesem ganzen Ueberschuß erhöht, bis sie denselben an andere Körper abgetreten, oder den Zustand von Ausdehnung wieder angenommen haben, bei welchem sie sich im Gleichgewichte der Temperatur befinden würden: daher rührt die durch Druck und durch Stoß hervorgebrachte Wärme.

Die Wirkungen des Wärmestoffs auf die tropfbaren Körper, stimmen zum Theil mit denen, die man bei den festen bemerkt, zum Theil mit denen überein, die bei den ausdehnbaren statt finden; bei diesen aber scheint der Druck der Atmosphäre an die Stelle der wechselseitigen Anziehung der Massentheilchen zu treten, und bestimmt die Verhältnismengen des Wärmestoffs nach den Temperaturveränderungen; auch hängt von diesem Drucke die Temperatur ab, zu welcher eine tropfbare Flüssigkeit gelangen kann, ehe sie zu Dampf wird. Es ist daher zweckmäßig, die bei den ausdehnbaren Flüssigkeiten statt findenden Beziehungen, zwischen Druck und Temperatur, zuerst kennen zu lernen, um ihre Wirkungen von denen zu unterscheiden, die von der wechselseitigen Einwirkung der Massentheilchen herrühren, und deshalb muß man untersuchen, was bei ausdehnbaren Flüssigkeiten vorgeht, wenn sie entweder einem gleichen Drucke, aber bei verschiedenen Temperaturen, ausgesetzt werden, oder wenn sie bei unveränderter Temperatur einen ungleichen Druck erleiden.

108. Die Physiker haben sich längst bemüht, die Ausdehnungen zu bestimmen, welche die Gasarten durch Erhöhung der Temperatur erleiden; allein die Meinungen darüber waren, wegen der ungleichen Resultate ihrer Versuche, sehr schwankend geblieben: ein junger Chemiker, Gay Lussac, dessen Talente besonders mich sehr unterstützen, hat diesen Ungewisheiten durch eine im Institut gelesene Denkschrift *), wovon ich hier einen Auszug liefern werde, ein Ende gemacht.

De Luc hat durch Vergleichung der nach dem Barometer, und der nach geometrischen Messungen von ihm bestimmten Höhen gefunden, daß bei der Temperatur $16\frac{3}{4}^{\circ}$ Reaumur, die er die Normaltemperatur (temperature fixe) nennt, die atmosphärische Luft sich für jeden Grad um $\frac{1}{215}$ ihres Raums ausdehnt.

Gegen den 15ten Grad hat der General Roy der trockenen Luft eine Ausdehnung von $\frac{1}{172}$, und der feuchten eine weit stärkere zugeschrieben. Saussure bemerkt in dieser Rücksicht, daß jener Physiker, da sich in seinem Apparate entweder tropfbares Wasser, oder Wasserdampf befand, zwei wesentlich von einander zu unterscheidende Dinge vermengt hat, nämlich die Verwandlung des Wassers in ausdehnbaren Dampf, und die Ausdehnung der mit diesem Dampfe vereinigten Luft. Nach Versuchen, die er vom 6ten bis zum 22sten Grade der Wärme angestellt hat, setzt er die Ausdehnung der trockenen, so wie der mehr oder minder feuchten Luft, wofern nur diese ihr

*) Annales de Chim. Therm. an 10.

Wasser stets völlig aufgelöst hält, und die Bildung neuer Dämpfe sorgfältig vermieden wird, auf $\frac{1}{2\frac{1}{3}5}$.

Priestley beschäftigte sich zuerst mit der Ausdehnung der übrigen Gasarten; aber seine Versuche geben nur relative, von einander sehr abweichende Ausdehnungen, und er selbst setzt kein großes Vertrauen darauf.

Endlich haben Gunton und Prieur jeder Luftart eine eigenthümliche, und bei der Annäherung an dem Siedepunkte des Wassers, beträchtlich wachsende Ausdehnung zugeschrieben. Sie haben für das Stickgas z. B. gefunden, daß es sich von 0° bis 20° um $\frac{1}{5\frac{1}{8}8}$ seines Umfangs für jeden Grad, von 20° bis 40° um $\frac{1}{10\frac{1}{8}8}$, von 40° bis 60° um $\frac{1}{36}$, und von 60° bis 80° um mehr als $\frac{1}{3}$ ausdehnte; allein man wird diese stark wachsende Zunahme, nebst der Ungleichheit in ihren Resultaten, vorzüglich wohl dem Wasser zuschreiben müssen, welches sie vermuthlich in ihrem Apparate gelassen haben, und welches bekanntlich desto leichter Dampfgestalt annimmt, je höher die Temperatur wird. Daher hat sich wahrscheinlich das Wasser bei 80° häufig in Dampf verwandelt, und aus ihrem Apparate sehr viel Luft herausgetrieben, die sonst darin geblieben wäre, und deshalb haben sie der zurückbleibenden Luft eine zu große Ausdehnung zugeschrieben.

Diese großen Abweichungen in den Resultaten der Physiker, über die Ausdehnung der Gasarten, haben Gay Lussac zu einer neuen Behandlung dieses Gegenstandes bestimmt. Indem er bei seinen Apparaten alle sichtbaren Quellen von Irrthümern, besonders die Gegenwart des Wassers, vermied, hat er gefunden, daß sich atmosphärische Luft, Sauerstoff = Wasserstoff = Stick = Salpeter = Am-

monium-Gas, so wie auch kohlensaures, schwefelichtsaures, und salzsaures, und ebenfalls der Dampf des Schwefeläthers, durch einerlei Grade der Wärme um gleich viel ausdehnen, und daß 100 Theile von jeder dieser Gasarten, von 0° bis 80° , eine Ausdehnung von 37,5, oder für jeden Grad von $\frac{1}{2\frac{1}{3}}$ ihres Umfangs annehmen *).

Diese Zahl $\frac{1}{2\frac{1}{3}}$ scheint von der de Lucschen $\frac{1}{2\frac{1}{5}}$ sehr wenig abzuweichen; allein Gay Lussac bemerkt, daß die Ungleichheit der Temperaturen, von welchen sie beide ausgehn, eine sehr merkliche Verschiedenheit in ihre Resultate bringt. Er wird außerdem zeigen, daß die Zahlbestimmung nach den ungleichen Temperaturen, wovon man ausgeht, verschieden ausfällt, und das Gesetz dieser Verschiedenheiten bestimmen **).

*) L a m b e r t fand bei gemeiner Luft 37,0 Man sehe dessen Pyrometrie. Berlin, 1779. S. 47. Eine bemerkenswerthe Uebereinstimmung. F.

**) Nach D e L u c verändert eine Luftsäule, deren Temperatur $16\frac{3}{4}$ Gr. ist, für jeden Grad des Thermometers ihr Volumen um $\frac{1}{2\frac{1}{5}}$. Setzt man also ihr Volumen 215, so verändert sie es bei jedem Grade um 1. Folglich wird bei 0° ihr Volumen um noch $215 - 16\frac{3}{4} = 198\frac{1}{4}$; sie wird folglich, wenn man von dieser Temperatur ausgeht, ihr Volumen ungefähr um $\frac{1}{19\frac{1}{8}}$ für jeden Grad ändern; statt daß G a y L u s s a c für diese Temperatur $\frac{1}{2\frac{1}{3}}$ findet. — Umgekehrt, wenn man ein Luftvolumen von der Temperatur 0° Reaumur, = 213 setzt, so verändert er sich nach G a y L u s s a c für jeden Grad um 1; folglich hat er bei $16\frac{3}{4}$ Grad die Größe $213 + 16\frac{3}{4} = 229\frac{3}{4}$. Stenge man also von dieser Temperatur aus, so würde sich ein Luftvolumen für jeden Grad ungefähr um $\frac{1}{280}$ verändern, statt daß D e L u c $\frac{1}{2\frac{1}{5}}$ annimmt. — Diese Schlüsse setzen voraus, daß

Er hat bemerkt, daß die Verdichtungen des Aether-Dampfes bei der Annäherung an dessen Siedepunkte etwas schneller fortschreiten, als die Verdichtungen der Gas-Arten; welches mit der größten Ausdehnung einiger Flüssigkeiten in der Nähe ihres Siedepunktes, so wie mit der bei einigen in der Nähe ihres Gefrierpunktes beobachteten übereinstimmt; indessen ist dieser Erfolg nur um einige Grade über derjenigen Temperatur bemerkbar, wo der Uebergang aus dem tropfbaren in den ausdehnbaren Zustand erfolgt ist.

Priestley, Gunton und Prieur, haben bei dem Ammoniumgas eine sehr starke Ausdehnung gefunden. Wenn man das aus der Zerlegung des salzsauren Ammoniums, vermöge des gewöhnlichen Kalks entstehende Ammoniumgas, geradezu in den Apparat treten läßt; so wird man ebenfalls eine sehr starke Ausdehnung erhalten: allein in diesem Falle wird man auch an den Wänden des Apparates, nachdem die Temperatur etwas gesunken ist, ein wenig tropfbare Flüssigkeit, nebst einigen krystallischen Punkten, die aus salzsaurem oder kohlensaurem Ammonium bestehen, gewahr werden. Läßt man aber das Gas, vor seinem Eintritte in den Apparat, etwas über ätzendem Kali verweilen; so wird man finden, daß es sich eben so wie die übrigen Gasarten ausdehnt: allein dann wird man auch weder tropfbare Flüssigkeit, noch krystallische Pünktchen darin wahrnehmen. Hieraus folgt, daß man bei Am-

die Veränderung des Volumens für jeden Grad gleich groß sey, welches wenigstens zwischen 0° , und $16\frac{3}{4}$ Gr. ohne beträchtlichen Fehler angenommen werden kann. F.

tersuchung der Ausdehnung der Gasarten, nicht nur die tropfbaren, sondern auch die festen Körper sorgfältig ausschließen muß, die bei dem Grade der Temperatur, welchem man sie aussetzt, den ausdehnnsamen Zustand annehmen können.

Weil weder die größere oder geringere Auflöslichkeit der verschiedenen Gasarten, noch ihre größere oder geringere Dichtigkeit, unter gleichem Drucke und bei gleicher Temperatur, noch die besondere Natur der Gasarten und Dämpfe, auf ihre Ausdehnung den mindesten Einfluß äußern, sondern diese bloß von ihrer Gasform abhängig ist: so kann man allgemein den Schluß machen, daß sich alle Gasarten und sämtliche Dämpfe durch einerlei Grade der Wärme um gleich viel ausdehnen.

Dadurch wird also bestätigt, daß sämtliche Gasarten, nebst der atmosphärischen Luft, sie mögen mehr oder weniger Wasser aufgelöst enthalten, in gleichem Maaße ausdehnbar sind. Saussure hatte schon diese Eigenschaft bei der atmosphärischen Luft anerkannt.

Weil alle Gasarten durch die Wärme in gleichem Verhältnisse ausdehnbar und verdichtbar sind, und diese beiden Eigenschaften von einander abhängen; so müssen die Dämpfe, welche sich nach eben denselben Gesetzen bei der Ausdehnung richten, ebenfalls gleich verdichtbar seyn: doch kann dieser Schluß nur in so fern Gültigkeit haben, als die verdichteten Dämpfe gänzlich im ausdehnnsamen Zustande verharren, zu welchem Ende ihre Temperatur hinlänglich erhöht seyn muß, damit sie dem Drucke, der sie in den tropfbaren Zustand zu bringen bemüht ist, widerstehen können.

109. Diese Erfahrungen zeigen, daß die wechselseitige Einwirkung der Massentheilchen, bei den Gasarten keine merkliche Wirkung mehr hervorbringt, sondern daß die durch die Temperatur hervorgebrachten Ausdehnungen, bei gleichbleibendem Drucke für dieselben sämtlich einerlei sind, und daß die in den gasförmigen Zustand übergegangenen tropfbaren Flüssigkeiten, eben dieselben Gesetze befolgen, so, daß ihr Dichtigkeitszustand einzig von der Wirksamkeit des Wärmestoffs, und von dem Widerstande des Drucks abhängt *). Die ausdehnsame Kraft eines Gas, um den seiner Temperatur zukommenden Umfang einzunehmen, wächst in gleichem Verhältnisse in allen Gas- und Dampf-Arten, so bald sie nicht wirklich diesen Raum einnehmen können; und die comparative Wirkung des Wärmestoffs bei verschiedenen Temperaturen, wird durch die Spannung gemessen, welche dadurch in der ausdehn samen Flüssigkeit hervorgebracht wird: wenn sich aber der Umfang frei erweitern läßt, so bleibt die Spannung unverändert, und die ganze Wirkung des Wärmestoffs beschränkt sich auf diese Erweiterung des Umfangs **).

Nur

*) Die gegenseitige Wirksamkeit der Massentheilchen, kann allerdings nach dem merkwürdigen Resultate von Gay Lussac's Versuchen, als Null angesehen werden, so lange von einer und derselben ausdehn samen Flüssigkeit die Rede ist. Doch ist nicht zu übersehen, daß sie noch immer einen specifischen Unterschied zwischen chemisch verschiedene Gas- und Dampfarten begründet; denn sonst müßten alle dergleichen Flüssigkeiten bei gleichem Drucke und Temperatur auch einerlei Dichtigkeit haben, welches gegen die Erfahrung ist. F.

**) Man vergl. S. 107. nebst Anm. F.

Nur darum also, weil der Druck sich der Ausdehnung widersetzt, erfolgt eine Erhöhung der Temperatur und eine von diesen beiden Wirkungen kann die andere ersetzen. Der Druck tritt hier in die Stelle der wechselseitigen Einwirkung zwischen den Massentheilen; nur mit dem Unterschiede, daß diese Kraft für sämtliche Arten von Gas und Dampf eben dieselbe ist, und ihre Wirkungen gleichförmig und im Verhältnisse mit ihrer Stärke sind, anstatt daß die wechselseitige Einwirkung der Massentheilen auf einander bei jeder Substanz verschieden ist.

110. Weil der Druck an die Stelle der wechselseitigen Einwirkung der Massentheilen tritt; so ist offenbar, daß, wenn man den Druck ohne Veränderung der Temperatur vermindern will, der Wärmestoff in dem Verhältnisse vermehrt werden muß, wie sich der Umfang erweitert *).

Wenn man daher die Luft vermittelst einer Luftpumpe verdünnt, so muß sie in dem Verhältnisse, in welchem sich ihr Umfang vergrößert, Wärmestoff absorbiren, wenn sie mit den umgebenden Körpern im Gleichgewicht bleiben soll. Indessen sinkt ein in dieser Luft befindliches Thermometer nur wenig, und nicht in dem Maße, als man von der eben angegebenen Ursache erwarten sollte. Dies kommt

*) Vermindert man nämlich den Druck, so dehnt sich die Luft aus. Diese Ausdehnung ist nach B. eine Wirkung von einem Theile des Wärmestoffs, der bis dahin die Temperatur bestimmte. Dieser Theil des Wärmestoffs geht also für die Temperatur verloren; soll also die Temperatur bleiben, so muß man den Wärmestoff vermehren.

aber daher, weil die Thermometerveränderung von der Vertheilung des Wärmestoffs zwischen dem Thermometer und zwischen den damit in Berührung befindlichen Körpern herührt, die nach ihren respectiven Massen und nach ihrer Capacität für die Wärme erfolgt. Wenn man in eine tropfbare Flüssigkeit vorzüglich in eine beträchtliche Menge derselben ein Thermometer taucht; so ist der Einfluß, den das Thermometer selbst dadurch hervorbringt, daß es seine eigene Temperatur zwischen sich und der Flüssigkeit theilt, so unbedeutend, daß man, ohne einen merkbaren Irrthum zu begehen, darauf gar keine Rücksicht nimmt: ganz anders verhält es sich, wenn man den Versuch mit Luft anstellt; diese, wovon 100 Kubikzoll nur etwa 46 Grains wiegen, befindet sich in Berührung nicht bloß mit dem Thermometer, welches mehrere Mahl so viel wiegt, sondern, was noch wichtiger ist, mit einer weitläufigen Umgebung, wovon ein Theil metallisch und folglich sehr geschickt dazu ist, die entbundene Wärme schnell abzuleiten. Nur ein sehr kleiner Theil von der Wirkung der Temperaturveränderung in der Luft kann daher auf das Thermometer wirken, und dieses muß in seiner Angabe desto mehr unter der Wahrheit bleiben, je mehr die Masse der Luft, welche Wärmestoff verschluckt, von der Masse der Körper, welche ihn darbieten, übertroffen wird. Es ist also nicht auffallend, daß sehr große Veränderungen, welche in der Temperatur der Luft vorgehen, doch nur sehr kleine in der Temperatur des Thermometers bewirken.

Von der bedeutenden Temperaturveränderung in der vermittelt der Luftpumpe verdünnten Luft rührt jener sichtbare in dem Recipienten sich bildende Dunst her, den man

auf verschiedene Arten erklärt hat, und der sich sehr schnell wieder auflöst, weil die Luft wieder die Temperatur der umgebenden Körper annimmt. Wäre die Erniedrigung der Temperatur nicht weit größer, als man (nach dem Thermometerstande) vermuthet, so wäre sie keine hinreichende Ursache von dieser Erscheinung.

Was ich über diese Veränderung eben gesagt habe, muß auch auf die Wirkungen des Zusammendrückens angewandt werden: wenn man also die Luft zusammenpreßt, so entweicht daraus eine Menge von Wärmestoff, die mit der Verringerung des Umfangs im Verhältniß steht *). (Anmerkung IV. und V.)

III. Da die Wärme, welche sich aus festen Körpern vermöge der mechanischen Mittel, die ihre Theile näher an einander bringen, entwickelt, so wie diejenige, die man durch Zusammendrücken aus den ausdehnbaren Massen auspreßt, eine Wirkung von der größern Annäherung der Wassertheilchen ist (Anmerkung VI.); so sieht man, warum Reibung, Bewegung und Druck bei tropfbaren Flüssigkeiten keine bemerkbare Wärme zu erzeugen vermögen, weil sie sich nämlich nicht merklich zusammendrücken lassen.

II2. Jetzt wollen wir wieder zu unserm Vorhaben zurückkehren, nämlich die Verschiedenheit in der Einwir-

*) Wird Luft zusammengepreßt, so muß ein Theil des Wärmestoffs, der vorher die Erweiterung des Volumens bewirkte, jetzt, da er diese Wirkung nicht mehr hervorbringen kann, eine Erhöhung der Temperatur bewirken; weil aber hierdurch das Gleichgewicht der Temperatur aufgehoben ist, so entweicht er an die benachbarten Körper.

kung des Wärmestoffes auf die Körper nach ihrem Aggregatzustande zu bestimmen, und die Erscheinungen anzugeben, die er bei ihrem Uebergange aus dem einen in den andern hervorbringt.

Zwischen den festen, tropfbaren und ausdehn samen Körpern findet der Unterschied statt, daß der Wärmestoff in den ersten in einem bestimmten Verhältniß steht, mit dem Zustande der Ausdehnung, die sie vermöge ihrer Temperatur und der wechselseitigen Wirksamkeit ihrer Massentheilen annehmen; so bald ein Körper tropfbar wird, würde die letzte ohne einen fremden Druck keinen weiteren Einfluß äußern: durch diesen aber werden die Massentheilen einander so nahe gehalten, daß ihre wechselseitige Einwirkung nicht ohne Erfolg ist: die Verringerung des Widerstandes gestattet dem Wärmestoff, sich bis auf einen gewissen Punkt anzuhäufen, ohne die Temperatur zu erhöhen; und in dieser Verringerung des Widerstandes liegt der Grund davon, daß die tropfbaren Körper, durch gleiche Erhöhungen der Temperatur, mehr als die festen ausgedehnt werden können: wenn endlich der Widerstand immer schwächer und der Wärmestoff überwiegend wird, so wird jener gänzlich aufgehoben, und dieser häuft sich so weit an, bis die ausdehn same Kraft, die er der jetzt ausdehn samen gewordenen Flüssigkeit mittheilen kann, mit dem Druck ins Gleichgewicht kommt: dieser ist nun das einzige Hinderniß und bestimmt durch seine Stärke den verschiedenen Dichtigkeitsgrad des neuen Gas *). In dieser Reihe von

*) Man vergl. Berthollet über die Gesetze der Verwandtschaft. Uebers. S. 272-274. F.

Erscheinungen findet man eine stete Beziehung zwischen den Mengen des Wärmestoffs und zwischen dem Zustande, in welchem sich der Körper, worauf er einwirkt, befindet: die Temperatur desselben stimmt gar nicht mit der wahren Anhäufung des Wärmestoffs überein, weil ein Körper ohne Veränderung der Temperatur eine große Menge von ihm aufnehmen kann: die Ausdehnung zeigt die Menge des Wärmestoffs sicherer an; doch wächst sie nicht mit derselben in gleichem Verhältniß, sondern sie ist ohne allen Vergleich beträchtlicher in den ausdehnungsfähigen als in den tropfbaaren Flüssigkeiten, so wie in diesen stärker, als in festen Körpern, und beim Uebergange aus einem Aggregatzustande in den andern richtet sie sich in einem gewissen Maaße nach beiden Zuständen zugleich. (Anmerkung VI.) Der beim Uebergange aus dem festen in den tropfbaaren, und aus dem tropfbaaren in den ausdehnungsfähigen Zustand, gebundene Wärmestoff äußert bei den entgegengesetzten Aggregatveränderungen seine Wirksamkeit wieder, so wie derjenige, der die Temperatur erhöhte und für die auf demselben Grade derselben befindlichen Körper latent war, auf solche Körper einwirkt, die sich in einer geringeren Temperatur befinden.

Ein fester Körper kann eine desto höhere Temperatur annehmen, je geringer seine Anlage tropfbar zu werden, oder je stärker die Cohäsionskraft ist, die er der Einwirkung des Wärmestoffs entgegensetzt; und seine Temperatur bleibt, während er tropfbar wird, unverändert: aller Wärmestoff wird alsdann auf die Erzeugung des tropfbaaren Zustandes verwendet.

Wenn die Temperaturerhöhungen in festen Körpern nur von dem Widerstande, den der Wärmestoff an der wechselseitigen Einwirkung der Massentheilchen findet, und im ausdehn samen nur von dem auf sie wirkenden Drucke her rühren; so sind in den tropfba ren beide Ursachen wirksam: wir können hier nicht, wie bei den festen, die wechselseitige Einwirkung der Massentheilchen verstärken, aber wir können, wie bei den ausdehn samen, ihre Wirkung verringern oder ganz aufheben.

113. Die Wirkungen, welche bei den bisher untersuchten Umständen, von den durch eine mechanische Ursache oder durch das Gleichgewicht der Temperatur bewirkten Umfangsveränderungen herrühren, bleiben noch dieselben, wenn sie von der Wirksamkeit der Verwandtschaft entstehen, allein in diesem Falle sind sie oft mit andern Erzeugnissen der Verwandtschaft verwickelt: nur wo diese in geringem Maße ist, wie bei der Verdunstung, findet man die Menge von Wärmestoff in unverfälschter Uebereinstimmung mit dem Umfange, den eine Substanz annimmt.

Wenn die von der Verdunstung herrührende Erkaltung bei einer sehr verdunstbaren Substanz, z. B. beim Aether, weit stärker scheint, als die bei der Verdünnung einer Luftart beobachtete; so rührt dies daher, weil sich die Wirkung auf das Thermometer allein sammendrängt. Im Grunde ist die Wirkung die nämliche, oder es findet doch kein weiterer Unterschied dabei statt, als in dem Grade der Ausdehnung.

Man kann sogar bei einer ziemlich hohen Temperatur das Wasser, so wie es Cavallo gemacht hat, mittelst einer nicht sehr beträchtlichen Menge von Aether, zum

Gefrieren bringen. Wenn man aber den Aetherdampf, der sich gebildet hat, durch Zusammendrücken wieder in seinen tropfbaren Zustand brächte; so würde sich zwar die ganze Menge Wärmestoff daraus entbinden, durch welche er in den ausdehnungsfähigen Zustand versetzt war, aber dennoch würde das Thermometer alsdann nur einen geringen Theil dieser Wirkung anzeigen, weil nämlich die so ausgeschiedene Wärme in die Oberfläche des ganzen Apparats übergehen, und also auf das Thermometer, das nur einen kleinen Theil desselben ausmacht, nur wenig davon kommen würde; da hingegen das Thermometer, wenn es mit der tropfbaren Flüssigkeit befeuchtet ist, den sich bildenden Dämpfen unmittelbar selbst die erforderliche Wärme abgeben muß. Man ist darüber einstimmig, daß der Dunst, der sich beim Verdunsteten durch Auflösung in der Luft bildet, eben so viel Wärmestoff, als der durch die Wärme erzeugte enthält: Watt hat sogar aus seinen Versuchen geschlossen, daß das von der Luft aufgelöst gehaltene Wasser mehr gebundenen Wärmestoff enthalte, als ein gleicher Umfang von Dampf: allein dieser Unterschied scheint den bei dieser Art von Versuchen unvermeidlichen Abweichungen von der Genauigkeit beizumessen zu seyn. (Anmerkung VII.)

114. Die Zergliederung der Erscheinungen lehrt also, daß die oben (103) aufgestellten Grundsätze auch auf die Raumveränderungen angewandt werden müssen, welche der Wärmestoff in den Körpern bewirkt, wosfern die Verwandtschaft kein Hinderniß in den Weg legt; desgleichen, daß die Ausdehnung, welche die Körper durch ihn erhalten, in jedem Zustande ihrer innern Anziehung oder des ihn vertretenden Drucks, ihr eigenes beständiges Gesetz habe; so

wie auch zwischen ihrer Wärmecapacität und dem Zustande, worin sich der Körper befindet, ein beständiges Verhältniß statt findet; endlich daß die Temperatur von dem Widerstand abhängt, welchen die ausdehnende Kraft des Wärmestoffs findet.

Wenn man die Wärme eines festen Körpers immerfort erhöht, so gelangt er zu einer Stufe, wo die Cohäsionskraft dergestalt geschwächt ist, daß er seinen Zustand nicht mehr behaupten kann und er nimmt alsdann den tropfbarren oder ausdehnbaren an: und wenn sich einige Körper bisher dieser Veränderung noch nicht gefügt haben; so muß man dies bloß der Unzulänglichkeit unserer Mittel zur Anhäufung des Wärmestoffs zuschreiben. Hat die Wärme die Massentheilchen einer Substanz so weit von einander entfernt, daß ihre Verwandtschaft zu einander der Einwirkung des Wärmestoffs weicht; so verschluckt diese Substanz plötzlich eine verhältnißmäßig große Menge desselben: ihre Massentheilchen würden sich gleichmäßig neben einander ordnen und unmittelbar ein Gas bilden, welches sich ohne Veränderung der Temperatur immer weiter und weiter verdünnen würde, wenn nicht dieser Erfolg theils durch den Druck der Atmosphäre, die dadurch auf die Resultate der chemischen Wirksamkeit Einfluß hat, und theils durch den Druck des sich bildenden Gases selbst beschränkt würde; so daß der Wärmestoff, wenn er die Temperatur über das Gleichgewicht eines Systems von Körpern hinaus erhebt, diese Wirkung bloß durch den Widerstand hervorbringt, welchen die wechselseitige Verwandtschaft der Theilchen, oder der Druck der Atmosphäre ihm entgegensetzen. Der bei diesen Veränderungen des Aggregatzustandes gebundene

Wärmestoff kommt wieder zum Vorschein, wenn eine ausdehnungsfähige Flüssigkeit wieder zur tropfbaren, und diese wieder zu einem festen Körper wird. Man sieht also, daß der in gewissen Umständen gebundene Wärmestoff unter andern Umständen die thermometrischen Wirkungen hervorbringt, auch daß diese nach dem ihm geleisteten Widerstande ungleich ausfallen und in dem verschiedenen Zustande einer Substanz, so wie bei ihrem Uebergange aus einem Zustande in den andern veränderlich sind. (Anmerkung VIII.)

115. Auch unterscheiden sich die Körper von einander in Ansehung der Leichtigkeit, womit sie die Wärme andern mittheilen, und in der Geschwindigkeit, mit der sie gegen das System der umgebenden Körper zum Gleichgewicht der Temperatur gelangen, oder in Ansehung ihrer Leitungsfähigkeit: aber man muß, indem man diese Eigenschaft bei mehreren durch Vergleichung bestimmt, bei den tropfbaren und ausdehnungsfähigen Flüssigkeiten, die von Veränderungen des specifischen Gewichts ihrer Theile herrührenden Bewegungen und deren Wirkungen von den Wirkungen der unmittelbaren Mittheilung unterscheiden, wie ich hernach besonders zeigen werde.

Z w e i t e s K a p i t e l

Von den verschiedenen Zuständen des Wärmestoffs.

116. Die entweder unmittelbar, oder durch strenge Schlüsse aus der Erfahrung abgeleiteten Gesetze für die Wirkungen der Wärme bleiben immer wahr, was für eine Meinung man

auch über die Natur der Wärme hegen, ob man sie als eine nur durch ihre Wirkungen bekannte Kraft, oder als eine mit den von ihr geäußerten Eigenschaften versehene eigene Substanz ansehen mag.

In jedem Falle ist es für die Theorie von Wichtigkeit, die Verschiedenheiten zu bestimmen, worin sich diese Ursache von allen übrigen bei den chemischen Erscheinungen wirksamen unterscheidet, um die Beziehungen der Eigenschaften des Wärmestoffs unter einander, und um ihren möglichen Einfluß bei verwickelten Erscheinungen, angeben zu können: aber man wird nicht bloß diesen Vortheil davon haben, wenn man beweisen kann, daß die Wirksamkeit des Wärmestoffs mit der Wirksamkeit jeder andern Substanz, die mit andern in Verbindung tritt, analog ist; sondern man wird dadurch auch den Vortheil erreichen, daß man seine Wirkungen mit allen übrigen chemischen Erscheinungen unter gemeinschaftliche Gesetze bringt, indem man ihn einstweilen als eine vorzüglich ausdehnnsame Flüssigkeit betrachtet, die einer unbestimmbar starken Verdichtung fähig ist. Es kommt bloß auf die Frage an, ob die auf diese Voraussetzungen gebaueten Erklärungen genau mit den Erscheinungen übereinstimmen? die einzige anwendbare Methode bei einem Gegenstande, der dem Maaß und Gewicht, wodurch allein das Daseyn eines Körpers unlängbar erwiesen werden kann, sich entzieht. Wenn nun diese Erklärungen befriedigend zusammenstimmen; so wird man berechtigt seyn, den Wärmestoff als eine Substanz zu betrachten, die sich mit andern Körpern verbinden kann, ohne sich auf Untersuchungen einzulassen, die für die Erklärung chemischer Erscheinungen ohne Nutzen, und da sich

durch keine Erfahrung darüber entscheiden läßt, ohne Ende find.

117. Um die Wirkungen des Wärmestoffs einzutheilen, hat man den empfindbaren Wärmestoff von dem latenten, den specifischen von dem absoluten, und den freien von dem gebundenen unterschieden: man muß untersuchen, was in den Erscheinungen der Wärme, welche zu diesen Unterscheidungen Veranlassung gegeben haben, reelles ist, und ob sie sich sämmtlich von den Eigenschaften der chemischen Verbindungen ableiten lassen.

Dem freien Wärmestoffe hat man die Wirkungen zugeschrieben, daß er auf unsere Sinne wirkt, oder Veränderungen in der Temperatur oder Ausdehnung der Körper hervorbringt. Man hat diese gleichsam als einen Schwamm vorgestellt, dessen leere Räume mit dem Wärmestoff angefüllt würden, indem er sich vermöge einer allen Flüssigkeiten gemeinschaftlichen Eigenschaft ins Gleichgewicht zu setzen bemüht wäre. Indessen haben berühmte Physiker die Wirksamkeit einer Verwandtschaft anerkannt, welche den Wärmestoff zu verdichten suchte; allein man hat sie von der chemischen Verwandtschaft, welche die Verbindungen hervorbringt, unter dem Namen der physischen Verwandtschaft, oder der Verwandtschaft des Anhangens und Zusammenhangs (*Adhäsion* und *Cohäsion*) unterschieden und die Vereinigung des Wärmestoffs der physischen, und die des gebundenen Wärmestoffs der chemischen zugeschrieben *).

*) Pictet, *Essais de Physique* p. 13. Der erste Theil dieses Werks ist zu Geneve 1790 herausgekommen. Von diesem Theil ist in eben dem Jahr eine deutsche Uebersetzung erschienen,

Diese Art, die Wirksamkeit des Wärmestoffs anzusehen, scheint mir mit dem, was uns die Erfahrung lehrt, wenig übereinstimmig. Man kann sich leicht davon überzeugen, daß der Wärmestoff, welcher bemerkbare Wirkungen hervorbringt, den Zwischenräumen, die man zwischen den Massentheilen der verschiedenen Körper annehmen kann, gar nicht entspricht: die Wärmecapacität eines gleichen Gewichts von Wasser, d. h. die Menge von Wärmestoff, welche es entläßt, wenn es von einem bestimmten Grade der Temperatur zu einem niedrigeren übergeht, ist in Vergleich mit der Wärmecapacität des Weingeistes, wie 1000 zu 678 (2): die Ausdehnungen, welche eine gleiche Menge von Wärme in einem Gase hervorbringt, sind ohne Vergleich größer, als diejenigen, welche tropfbare und besonders feste Körper dadurch erleiden, und es findet zwischen den Ausdehnungen und zwischen dem verschluckten Wärmemengen keine Beziehung Statt.

Zur Hervorbringung einer gleichen Wirkung verbindet sich der Wärmestoff mit verschiedenen Substanzen in ungleicher Menge nach dem Verhältniß seiner Verwandtschaft

unter dem Titel: Pictets Versuch über das Feuer, wo man die hier citirte Stelle S. 12 und 13. findet. Es ist eine unverzeihliche Nachlässigkeit der meisten deutschen Uebersetzer, daß sie von dem Original nicht die geringste Nachricht geben, ja dem Leser nicht einmal den Titel desselben nennen.

Pictet rechnet a. a. O. zu den Wirkungen der physischen Verwandtschaft, das Erwärmen, das Verdunsten und alle Lösungen (solutions), die er von Auflösungen (dissolutions) unterscheidet. Hieraus erklärt sich Berthollets Ausdruck Vereinigung (union). F.

gegen sie, und nicht nach dem Verhältniß der in ihnen befindlichen Zwischenräume.

118. Die Verschiedenheit zwischen dem freien und dem sogenannten gebundenen Wärmestoff berechtigt uns nicht, diesen verschiedenen Zustand desselben zweien besondern Verwandtschaften zuzuschreiben; denn wir haben im vorigen Kapitel gesehen, daß der Wärmestoff nur deshalb die Temperatur eines Körpers erhöhte, weil er in demselben gehindert wurde, ihm die Ausdehnung zu geben, vermöge deren er nur mit den umgebenden Körpern eine gleiche Spannung behaupten konnte: der einzige Unterschied zwischen dem als gebunden betrachteten und dem sogenannten freien Wärmestoffe besteht also darin, daß jener eine Sättigung bewirkt, deren Gleichgewicht sich unter den gegebenen Umständen nicht verändert, und daß dieser hingegen sich nicht in gleicher Spannung als in den umgebenden Körpern befindet, welche ihn hindern, eine seiner Menge angemessene Ausdehnung hervorzubringen: weswegen er eine Neigung besitzt, andere Verbindungen einzugehen, die nicht auf demselben Punkte der Sättigung sind: man darf nur jenes Hinderniß heben, und das Uebermaaß der Sättigung verschwindet; der als frei angesehene Wärmestoff wird latent.

So bald der Wärmestoff auf einen Körper wirkt, der keine Veränderung seines chemischen Zustandes dadurch erleidet; so vermehrt er den Umfang desselben, er vergrößert die Entfernung seiner Massentheilchen von einander, er überwältigt ihre wechselseitige Verwandtschaft; ein unermessliches Bestreben, in Vergleich mit den mechanischen Kräften, die man in so ungemein feinen und äußerst beweglichen Theilen, als man dem Wärmestoff beilegen muß, an-

nehmen kann, und nur mit jener mächtigen Kraft vergleichbar, wodurch die chemischen Veränderungen bewirkt werden. Er befolgt bei den Vereinigungen, die er eingeht, eben dieselben Gesetze, die wir bei den Vereinigungen der Säuren bemerkt haben, und die man überhaupt bei jeder Verbindung wiederfindet; nur mit dem Unterschiede, daß er sich nach dem Grade seiner Verwandtschaft mit den sämtlichen Körpern verbindet, die in einem auf gleicher Temperatur stehenden Systeme vorhanden sind, d. h. die zu einem gleichen Grade der Sättigung gelangt sind, da sich eine Säure nur mit den Alkalien in ein Gleichgewicht der Sättigung setzt und in Beziehung auf jeden andern Körper, theils in der zu bekämpfenden Cohäsionskraft oder Ausdehnbarkeit desselben, theils in diesen ihr selbst bewohnenden Kräften einen für sie unüberwindlichen Widerstand antrifft. Hiervon wollen wir uns durch eine Vergleichung der beiderseitigen Wirkungen überzeugen.

So wie ungleiche Mengen von einerlei Säuren erforderlich sind, um mit verschiedenen alkalischen Grundlagen einen gleichen Grad von Sättigung hervorzubringen; so bedarf es auch ungleicher Mengen von Wärmestoff, um in verschiedenen Körpern einerlei Sättigungsgrad zu bewirken, oder, welches eben dasselbe ist, um sie von einerlei Temperatur zu einer bestimmten andern zu bringen.

Der specifische Wärmestoff, oder die comparative Menge von Wärmestoff, die eine gleiche Wirkung, einen gleichen Sättigungsgrad bei verschiedenen Körpern hervorzubringen vermag, entspricht also der Menge von einerlei Säure, die zur Bewirkung eines gleichen Sättigungsgrades, z. B. der Neutralität, bei verschiedenen alkalischen

Grundlagen nothwendig ist, oder der Menge von verschiedenen Säuren, deren man zu diesem Zweck bei einerlei Grundlage bedarf. Man kann aber die ganze zur Bewirkung der Neutralität erforderliche Acidität bestimmt angeben, anstatt, daß man die Mengen von Wärmestoff nur nach den beständigen Wirkungen unter einander vergleichen kann, die sie in einer der Vergleichung zur Grundlage dienenden Substanz (z. B. in dem Quecksilber oder Weingeist des Thermometers) bewirken.

Eine Säure wird in einer Verbindung latent: ihre Acidität kommt wieder zum Vorschein, wenn eine andere Substanz an ihrer Wirksamkeit Theil nimmt, welche sie vorher allein gegen die mit ihr verbundene Grundlage äußerte.

Eben so ist derjenige Wärmestoff empfindbar, welcher aus einer Verbindung in eine andere nicht auf gleicher Sättigungsstufe befindliche übergeht: der Uebergang dauert, bis ein Gleichgewicht der Sättigung entsteht, und die zu diesem Erfolg nöthigen Verhältnismengen hängen von der Verwandtschaft zum Wärmestoff, und von der wägbaren Menge der Körper ab, unter die er sich vertheilt; so wie die Verhältnismengen einer Säure, die sich zwischen zwei Grundlagen theilt, von der Verwandtschaft zur Säure und von der wägbaren Menge der Grundlage abhängt: beide werden latent, bis eine stärkere Kraft sie nöthigt, eine andere Verbindung einzugehen, oder vielmehr sich auf eine neue Art zu vertheilen. Das Verbundene erhält Eigenschaften, die von den Verhältnismengen seiner Bestandtheile abhängen und die widerstreitenden Kräfte sättigen sich in dem Maaße, wie das vorwaltende Element es zuläßt: so wie aber die

Alkalität die Gegenkraft der Säure ist, so ist es die Cohäsionskraft für den Wärmestoff.

119. Latenter Wärmestoff ist also derjenige, der bei unveränderten Umständen in seinem Zustande der Verbindung beharrt: allein unter andern Umständen kann er ebenfalls empfindbarer Wärmestoff werden: da nun der specifische Wärmestoff diejenige Menge von Wärmestoff bedeutet, die bei der Ausscheidung aus einer Verbindung bei einer Temperaturveränderung derselben, im Vergleich gegen die aus einer andern Verbindung unter gleichen Umständen ausgeschiedene Menge, zum Vorschein kommt; so unterscheidet er sich von dem latenten nur durch die comparative Sättigung, welche jeder von beiden hervorbringt.

Dadurch daß der Wärmestoff feste Körper in den tropfbaren Zustand bringt, setzt er ihre Theilchen in den Stand, ihre gegenseitige Verwandtschaft zu äußern: so werden die festen und im Wasser unauflöslichen Körper durch die Schmelzung fähig, eine glasartige Substanz zu bilden, welche gleichartig ist, und welche nach der Gestalt ihrer Theile eine bestimmte krystallische Form annehmen kann, wann die Temperatur niedriger, d. h., wann die Wirksamkeit des Wärmestoffs geringer wird, so wie es sich bei den Auflösungen im Wasser ereignet.

So wie ein tropfbares Auflösungsmittel eine größere Menge von zwei salzigen Substanzen, als von einer einzigen auflösen kann, weil seine Wirksamkeit durch die gegenseitige Wirksamkeit beider Substanzen unterstützt wird; so schmelzt der Wärmestoff leichter zwei feste Körper, deren Theile eine gegenseitige Verwandtschaft äußern, als wenn er auf sie einzeln wirkte, wie man bei Metallgemischen sieht,

sieht, welche leichter schmelzbar sind, als die einzelnen Metalle, woraus sie bestehen, und wie man auch bei Verglasungen bemerkt, wo die nicht verglasbaren Erden als Schmelzmittel (Flüsse) für andere Erde dienen, welche allein ebenfalls dem Grade der Hitze widerstehen würden, bei welchem nun die Verglasung erfolgt.

So oft also der Wärmestoff das Tropfbarwerden fester Körper entweder unmittelbar oder durch Dazwischenkunft eines tropfbaren bewirkt, äußert er sich eben so wie die Auflösungsmittel, und kann aus diesem Gesichtspunkt mit ihnen verglichen werden: eben so wie sie bewirkt er das wechselseitige Tropfbarmachen nur dadurch, daß er die Thätigkeit der Cohäsion zwischen den Theilen des Körpers auf eine mit der chemischen Verwandtschaft analoge Weise schwächt. In je größerm Uebermaaß er in einer Verbindung vorhanden ist, desto mehr werden seine Eigenschaften vorwaltend und desto ausdehnbarer wird die Substanz: alsdann hindert seine Wirksamkeit die Verbindung dieser Substanz mit einer andern, welche nicht eben dieselbe Ausdehnbarkeit erlangt, und er kann als ein die Trennung zweier Substanzen bewirkendes Auflösungsmittel betrachtet werden.

120. Vor der Zerstörung der Cohäsionskraft, oder vor der Abscheidung einer Substanz durch die von ihm ihr mitgetheilte Flüchtigkeit, muß seine Verhältnismenge bis zu einer gewissen Grenze angewachsen seyn, alsdann häuft er sich plötzlich an (114): nur wenn seine Wirksamkeit der Wirksamkeit entgegengesetzter Kräfte weichen muß, treten die Körper mit ihm in das vorige Verhältniß.

Richten wir unsere Aufmerksamkeit auf die durch ein Auflösungsmittel bewirkte Tropfbarkeit; so finden wir dabey ähnliche Wirkungen.

Das Wasser fängt damit an, sich mit einem festen Körper so weit zu verbinden, bis dessen Cohäsionskraft hinlänglich geschwächt ist: alsdann löset sich der feste Körper plötzlich auf, er nimmt unmittelbar den tropfbaren Zustand an, ohne durch Zwischenzustände hindurchzugehen: eine andere tropfbare Flüssigkeit löset sich in jedem Verhältniß auf, wenn ihr specifisches Gewicht kein Hinderniß in den Weg legt; in je größerem Ueberfluß aber das Wasser vorhanden ist, desto weniger hängt das überflüssige an der Verbindung: wenn sich das Wasser durch die Ausdünstung oder durch die Einwirkung einer andern Substanz von der Auflösung trennt, so nimmt der feste Körper seinen vorigen Zustand wieder an, indem er dieselbe Menge von Wasser bei sich behält, die er in dem Augenblicke besaß, da er in den tropfbaren Zustand übergegangen war.

Wenn man diese Uebereinstimmung zwischen den Eigenschaften des Wärmestoffs und denen einer in eine Verbindung tretenden Substanz nicht als einen strengen Beweis für sein substantielles Daseyn ansehen will; so wird man doch nicht läugnen können, daß die Annahme seines reellen Daseyns gar nichts Unpassendes und zugleich den Vortheil an sich hat, nur allgemeine und gleichförmige Grundsätze bei der Erklärung der Erscheinungen einzuführen.

121. Obgleich der specifische Wärmestoff einer Substanz in einem bestimmten Verhältnisse mit den Ausdehnungen steht, welche sie bei verschiedenen Temperaturen erleidet,

bet, und ob es gleich wahrscheinlich ist, daß auch zwischen den Ausdehnungen verschiedener Körper und ihrem specifischen Wärmestoff ein beständiges Verhältniß Statt finde, so kennt man doch die Beschaffenheit derselben unter den meisten Umständen noch nicht: man sieht bloß, daß die Ausdehnungen in den ausdehnbaren Flüssigkeiten weniger specifischen Wärmestoff anzeigen, als in den tropfbaren, und in diesen weniger als in den festen Körpern: daher erfolgt bei der Verdichtung eines Metalls eine weit größere Entbindung des Wärmestoffs, als bei einer gleichen Verdichtung in einer gleichen Gewichtsmenge eines Gas.

Hiernach scheint es mir, als wenn sich mit der zunehmenden Dichtigkeit einer Substanz auch die Menge von Wärmestoff vermehrt, die sich bei einer gleichen Verringerung ihres Umfanges davon scheidet; oder mit andern Worten, daß sich der Wärmestoff immer desto mehr verdichtet befindet, in je kleinerer Menge er vorhanden ist, welches mit der wachsenden Wirksamkeit der Verwandtschaften bei Verringerung der Verhältnismenge übereinstimmt.

Die ganze Menge von Wärmestoff, welche den specifischen Wärmestoff ausmachen kann, scheint daher mit dem Zustande der Ausdehnung einer Substanz, nicht aber mit ihrem absoluten Wärmestoff in einem beständigen Verhältnisse zu stehen; der specifische Wärmestoff des Wasserdampfes, z. B. steht im kleinen Verhältnisse mit dem des Wassers: wenn der Dampf wieder tropfbar geworden ist, so hat sich nur derjenige Wärmestoff daraus entbunden, der ihm vorher die Gasform gab, und der sämmtliche dem Wasser zugehörige Wärmestoff hat auf die Erscheinung der specifischen Wärme keinen Einfluß gehabt: eben so verhält

es sich mit dem Wärmestoff, welchen das Wasser fahren lassen kann, bis es zu Eis gefriert, und welcher den specifischen Wärmestoff des Wassers ausmacht; das Eis aber kann noch eine viel größere Menge von Wärmestoff enthalten, als diejenige beträgt, welche sich von der Dampfform bis zum Gefrieren daraus abgeschieden hat, und enthält sie auch wahrscheinlich, weil die chemische Bindung in dem Maasse wächst, als die Verhältnißmenge sich verringert: er muß sich daher im Eise weit stärker verdichtet (gebunden) befinden, als derjenige, welcher den Dampf bildete.

Zwischen den festen und tropfbaren Körpern und zwischen den ausdehnungsfähigen Flüssigkeiten findet der Unterschied Statt, auf welchen ich anderweitig zurückkommen werde, daß die letzteren beim Eintritt in eine genaue Verbindung eine weit größere Verdichtung erleiden. Diese Verdichtung muß ohne allen Vergleich größer beim Wärmestoff, als bei den übrigen Substanzen seyn, welche nur jenem ihre Ausdehnungsfähigkeit verdanken.

Wäre der Wärmestoff nicht in dem Maasse stärker verdichtet, als sich die Massentheilchen der Körper näher kommen, oder vielmehr wäre derjenige, der jedem Massentheilchen am nächsten ist, nicht in einem höheren Grade verdichtet, als derjenige, der sich weiter davon entfernt befindet; so müßten die specifischen Wärmen den Ausdehnungen proportional seyn: man begreift also, wie seine Menge stets dem Umfange oder dem specifischen Gewicht eben desselben Körpers entsprechen muß, wofern nur seine Spannung dieselbe bleibt; denn da er die Eigenschaft besitzt, sich mit allen Körpern zu verbinden, so verläßt er denjenigen,

dessen Massentheilchen näher an einander rücken, weil er gleichsam durch den andern verjagt wird, der die Massentheilchen in einem durch ihre Einwirkung bestimmten Grade der Verdichtung umgiebt, um in andern Körpern eine Ausdehnung zu bewirken, vermittelt deren er sich wieder in einem verdichteten Zustande befindet, welcher der Einwirkung, die er erleidet, angemessen ist.

122. Bisher habe ich den Wärmestoff nur in den durch ihn auf die Körper hervorgebrachten Wirkungen, und folglich nur unter den Umständen betrachtet, wo er eine Thätigkeit gegen sie äußert: ich habe gezeigt daß er gar nicht anders, wie eine in eine Verbindung tretende Substanz wirkt; allein die Ausdehnbarkeit, die er in einem vorzüglichen Grade besitzt, theilt ihm eine Eigenschaft mit, wodurch er sich von andern Verbindungen, bei welchen diese Kraft nicht mitwirkend ist, unterscheidet, und wovon wir uns bei der Betrachtung dessen, was in einer schwachen Verbindung einer andern ausdehnbaren Substanz vorgeht, z. B. bei einer Auflösung der Kohlensäure im Wasser, um desto schicklicher eine Vorstellung machen können, da der Wärmestoff bei allen Substanzen, welche diese Eigenschaft besitzen, die Grundquelle derselben ist.

Wenn man Wasser mit Kohlensäure bei einem gewissen Druck der Atmosphäre gesättiget hat, und hernach diesen Druck verringert; so entweicht ein Theil der Kohlensäure und nimmt wieder den ausdehnbaren Zustand an: die Entbindung dieses Gas findet ebenfalls Statt, wenn man seine Ausdehnbarkeit durch Erhöhung der Temperatur verstärkt: je kräftiger diese beiden Ursachen der Aus-

scheidung wirken, desto mehr Kohlensäure wird wieder die Luftgestalt annehmen.

Eben dieselbe Erscheinung zeigt sich bei dem mit einer Substanz verbundenen Wärmestoff: wenn die Umstände, welche zur Erhitzung eines Körpers bis auf einen gewissen Temperaturgrad nothwendig sind, in ihrer Wirksamkeit nachlassen; so entweicht ein Theil Wärmestoff und behält seinen ausdehnbaren Zustand, bis er ihn durch Verbindung mit irgend einem Körper verliert: dies ist der strahlende Wärmestoff, dessen Eigenschaften ich jetzt untersuchen will.

123. Der von Mariote zuerst bemerkte strahlende Wärmestoff wurde unter dem Namen der dunkeln Wärme von Lambert durch Versuche weiter untersucht; Scheele unterschied ihn genauer unter dem Namen der strahlenden Hitze *); Saussüre beschäftigte sich nachher mit ihm **); vorzüglich aber hat der Bürger Pictet durch sehr feine Versuche seine Eigenschaften kennen gelehrt ***).

Scheele bemerkte, daß der strahlende Wärmestoff durch metallische Spiegel zurückgeworfen wird, ohne daß sie durch ihn erwärmt werden, doch werden sie heiß, wenn man ihre Oberfläche schwärzt; daß er von dem Glase verschluckt wird, welches das Licht durchläßt, so daß dieses nachher von einem metallischen Spiegel ohne Wärme zurückgeworfen werden kann; daß die Luft davon nicht erwärmt wird, da doch ein erhitzter Körper ihr Wärme mit-

*) Abhandlung über Luft und Feuer.

**) Reisen in den Alpen, Theil IV.

***). Versuche über das Feuer.

theilt; daß aus diesem Grunde der Athem einer in einen Strom von strahlenden Wärmestoff stehenden Person im Winter sichtbar ist, ob ihn gleich sonst eine viel geringere Temperatur unsichtbar macht; daß eben deshalb ein Luftstrom von dem strahlenden Wärmestoff gar keinen Einfluß erfährt, so daß ein Licht in demselben seine Richtung beibehält und daß er nicht in den Schatten jenes wellenförmige Filtern hervorbringt, welches ein heißer Körper, womit er sich in Verührung findet, erregt.

Der strahlende Wärmestoff entweicht also aus den erhitzten und in der Ultraosphäre befindlichen Körpern entweder ohne Licht hervorzubringen, oder er ist auch mit dem Lichte vermischt: im letzten Fall wird er durch metallische Spiegel sammt dem Lichte zurückgeworfen, aber durch Spiegel oder Linsen von Glas, welche das Licht allein zurückwerfen und durchlassen, so lange verschluckt, bis das Glas hinreichend erhitzt ist, um selbst strahlenden Wärmestoff zu geben.

Wenn also Pictet Veränderungen an einem Thermometer fand, welches er in einem Recipienten dem Einfluß einer Kerze aussetzte; so brachte nicht der von der Kerze ausströmende (strahlende) Wärmestoff unmittelbar diese Veränderungen hervor, sondern derjenige, der von dem erhitzten Glase herkam, und mit dieser Modification muß man seine Resultate annehmen.

Der strahlende Wärmestoff wird auf diese Art, nach mehr oder weniger vielfachen Zurückwerfungen, von der Oberfläche der umgebenden Körper, schneller von einigen z. B. den schwarzen, langsamer von den weißen verschluckt, die Politur der Oberflächen trägt ebenfalls zu seiner Zurück-

werfung bei, und er scheint von metallischen Körpern in diesem Fall gänzlich zurückgeworfen zu werden: am Ende tritt er völlig in Verbindung, wenn die benachbarten Körper zu einem vollkommenen Gleichgewichte der Temperatur gelangen, und nur in so fern als er sich mit ihnen verbindet, bringt er einige Wirkung auf sie hervor.

Wird im Gegentheil dieses Gleichgewicht unterbrochen, so entbindet sich ein Theil des in den heißesten Körpern gebundenen Wärmestoffs als strahlender Wärmestoff und vereinigt sich mit den Körpern von einer geringeren Temperatur: eine Folge dieser Wirkung ist, wie Pictet gezeigt hat, daß ein kalter Körper in den Brennpunkt eines metallischen Hohlspiegels gebracht das Thermometer zum Sinken bringt, welches sich in dem Brennpunkt eines zweiten Hohlspiegels dem ersten gegenüber befindet, gleichsam als wenn die Kälte selbst zurückgeworfen werden könnte. Er beweiset, daß beide Wirkungen nur in Absicht auf die Richtung, nach welcher sich der Wärmestoff bei seinen Ausströmen bewegt, und auf die Spannung, die er in den Körpern hat, verschieden sind, so daß nach den Umständen der eine Erfolg das Umgekehrte des andern ist. Dieser einsichtsvolle Naturforscher hat die Verschiedenheit beobachtet, welche der strahlende Wärmestoff im leeren Raum, im Wasserdampf und in dem Gas des Schwefeläthers zeigt. Er hat dieselbe bloß in der Stärke dieser Eigenschaft gefunden, die etwas größer im leeren Raum als in Wasserdampf, und in diesen größer als in Aethergas ist. Man kann es daher als eine allgemeine Eigenschaft der Gasarten ansehen, daß sie den strahlenden Wärmestoff frei durch sich hindurchlassen, und es scheint, daß sie diese Eigenschaft desto stärker besitzen,

je verdünnter sie sind; indessen findet diese Eigenschaft bei ihnen sämmtlich nur in einem gewissen Grade Statt.

Dagegen scheinen die tropfbaren Körper den Durchgang des strahlenden Wärmestoffs nicht zu gestatten, oder wenigstens wird er bei ihnen so schnell verschluckt, daß jene Wirkung für nichts zu rechnen ist, und die Spannung des Wärmestoffs, die im geraden Verhältnisse mit der Erhöhung der Temperatur und im umgekehrten mit der Wärmecapacität steht, muß in den tropfbaren, und mit noch viel größerem Rechte in den festen Körpern, bloß als ein Streben nach dem Gleichgewichte der Sättigung betrachtet werden.

124. Aus der Eigenschaft, welche die Atmosphäre nach Scheele's Beobachtung, so wie die übrigen Gasarten besitzt, sich mit dem strahlenden Wärmestoff nicht zu verbinden, folgt, daß bei der Verbrennung oder einer durch eine sonstige Ursache bewirkten Entbindung des Wärmestoffs, nur ein Theil davon zur Erhöhung ihrer Temperatur unmittelbar verbraucht wird; so daß uns ein dem Einfluß des strahlenden Wärmestoffs ausgesetztes Thermometer zuweilen in Ansehung der Lufttemperatur täuschen kann, weil es vielleicht den strahlenden Wärmestoff verschluckt, der sich mit der Luft nicht verbindet.

Nur auf den strahlenden Wärmestoff paßt nach aller Strenge der Name des freien Wärmestoffs: doch muß man bei dieser Bezeichnung nicht aus den Augen verlieren, daß derselbe nur in so fern, als er mit den Körpern in Verbindung tritt, eine reelle Wirkung auf sie hervorzubringen vermag, und daß sein Dasein bisher nur in den ausdehnbaren Flüssigkeiten erwiesen ist.

Drittes Kapitel.

Von der Wirksamkeit des Lichts und der elektrischen Flüssigkeit.

125. Das Licht trägt viel zu den chemischen Erscheinungen bei, es ist bei vielen Verbindungen die wirkende Ursache, es wird bei mehreren andern hervorgebracht: es ist also ein Agens, dessen wesentliche Eigenschaften man kennen lernen muß; allein man muß immer die Folgerungen, wozu Beobachtung und Analogie bei solchen Stoffen führen, die dem Maaß und Gewicht nicht unterworfen werden können, von den Bestimmungen unterscheiden, die auf dieser unveränderlichen Grundlage beruhen.

Wenn die Körper ihren Umfang verändern, so binden oder entlassen sie Wärmestoff, je nachdem ihr neuer Umfang größer oder kleiner als ihr voriger ist: geschehen diese Veränderungen plötzlich, so sind sie nicht nur von Wärme sondern auch von Licht begleitet, so wird das Eisen durch heftiges Hammern warm und leuchtend, das oxygenirtsalzsaure Kali verpufft mit dem Schwefel und den übrigen leicht verbrennlichen Körpern vermittelt eines bloßen Stoßes, und es entwickelt sich dabei sehr viel Licht: eine gehörig angefeuchtete Mischung von Schwefel und Eisenfeile beraubt das Sauerstoffgas seiner Ausdehnbarkeit, und je nachdem dieses Verschlucken mehr oder minder schnell, mehr oder weniger stark vorgeht, entwickelt sich dabei eine kaum fühlbare aber fortwährende Wärme, oder eine lebhaftere Hitze, oder endlich eine mit vielem Licht begleitete Verbrennung, und die mehr oder weniger langsam erfolgten Resultate sind in allen diesen Fällen gleich.

Es ist nöthig, so bekannte Thatsachen zu häufen, um die sich darbietenden Folgerungen daraus zu ziehen, die in Verbindung mit dem vorher aus einander gesetzten darinn bestehen:

- 1) daß bei Verminderung des Umfangs der Körper der Wärmestoff, welcher nach der Verhältnißmenge, die sie jetzt davon enthalten können, überschüssig ist, mit den umgebenden Körpern in Verbindung tritt, indem er eine Ausdehnung in ihnen bewirkt, die seinem Beitrete nach ihrer Masse und Wärmecapacität angemessen ist;
- 2) daß ein Theil des Wärmestoffs, wenn die Erscheinung in einem Gas vorgeht, zu strahlendem Wärmestoff wird, der hernach wieder mit tropfbaren oder mit festen Körpern in Verbindung tritt;
- 3) daß in diesem letzten Fall, wenn die Menge des ausgeschiedenen Wärmestoffs beträchtlich ist, oder vielmehr, wenn die Ausscheidung plötzlich geschieht, mehr oder weniger Licht sich entwickelt;
- 4) daß die chemischen Verbindungen in diesem Stücke ähnliche Wirkungen wie der mechanische Druck hervorbringen; doch sind gewöhnlich die Wirkungen der ersten weit beträchtlicher, weil die Macht der Verwandtschaft viel stärker ist, als die mechanischen Kräfte, die in unserer Gewalt stehen, oder die wir beobachten können: da indessen die Einwirkung der beyden Bestandtheile einer Verbindung auf den Wärmestoff sehr verschieden ausfallen kann, so wohl nach der Wirkung, welche jede für sich äußern könnte, als nach dem Grade ihrer wechselseitigen Verwandtschaft; so können

auch die Resultate der Verbindung sehr ungleich seyn, und entsprechen nicht gerade der Stärke der sie erzeugenden Kraft.

126. Nach dieser von den meisten Chemikern angenommenen Vorstellungsart kann sich das Licht in den Körpern fixiren, und es erhält dadurch die Eigenschaften des gebundenen Wärmestoffs: in der That erhitzen sich die gefärbten, und besonders die schwarzen Körper beim Einsaugen desselben, die weißen werden viel weniger von ihm erhitzt, weil sie es zurückwerfen; die Gläser lassen es größtentheils durch, doch verschlucken sie einen kleinen Theil davon und werden folglich etwas dadurch erwärmt; wenn es in dem Brennpunkt der Linsen durch Brechung, oder des Hohlspiegels durch Zurückwerfung gesammelt wird, so bringt es alle Wirkungen des durch irgend ein anderes Mittel angehäuften Wärmestoffs hervor; mit dem Unterschiede, daß es desto kräftiger auf die Körper wirkt, je undurchsichtiger oder je gefärbter sie sind.

Diese Ungleichheit in der Mittheilungsart des Wärmestoffs und des Lichts zeigt sich in einem von Scheele bekannt gemachten Versuch: „wenn man,“ sagt er, „den Sonnenstrahlen zwei gleiche Thermometer aussetzt, wovon das eine mit einem dunkelroth gefärbten, das andere mit ungefärbtem Weingeist gefüllt ist; so wird die rothe Flüssigkeit schneller steigen, als die weiße; wenn man aber beide Thermometer in warmes Wasser senkt, so werden beide Flüssigkeiten zugleich steigen.“

Eben so wird der strahlende Wärmestoff zu gebundenem, wenn er fixirt wird; allein er unterscheidet sich darin vom

Lichte, daß er weit leichter, und auch von solchen Körpern, welche das Licht durchlassen, verschluckt wird: die Gläser und die durchsichtigen tropfbaren Flüssigkeiten lassen nicht den strahlenden Wärmestoff, wohl aber das Licht durch sich hindurch (123). Man muß also, wie es scheint, zwischen dem strahlenden Wärmestoff und dem Lichte den Unterschied annehmen, daß der erste weniger die Eigenschaften einer ausgezeichneten Ausdehnbarkeit, oder daß er eine geringere Geschwindigkeit besitzt: dieser Unterschied hängt bloß von den Umständen ab, unter welchen sie frei werden, weil einer die Natur des andern annehmen kann, und weil sie hernach, wenn sie von einem Körper eingesogen werden, die Wirkungen des Wärmestoffs vollbringen können, aber beide bringen nur in so fern eine Wirkung hervor, als sie eine Verbindung eingehen.

127. Wenn die Beobachtung zeigt, daß strahlender Wärmestoff und Licht die Wirkungen des Wärmestoffs vollbringen, indem sie zu Bestandtheilen der Körper werden, ohne daß diese in ihrer chemischen Mischung eine Veränderung leiden, und ihre eigenthümlichen Eigenschaften verlieren; wenn man berechtigt ist, sie als einen und eben denselben Stoff nur in einem verschiedenen Zustande anzusehen: so giebt es dagegen wieder einige chemische Verbindungen, die von der Wärme und vom Licht ungleiche Wirkungen zu erleiden scheinen, und die also dazu führen möchten, beide als zwei verschiedene Stoffe zu betrachten: wenn z. B. Salpetersäure dem Lichte ausgesetzt wird, so entwickelt sich Sauerstoffgas daraus, und es bildet sich Salpetergas; die Wärme hingegen entwickelt bloß das Sal-

petergas aus der Salpetersäure *): die oxygenirte Salzsäure läßt ihren Sauerstoff bei der Einwirkung des Lichts fahren, kann aber durch Wärme ohne Zerlegung destillirt werden. Bei andern Verbindungen scheinen die hervorbrachten Wirkungen von einerlei Art: wenn man z. B. eine Auflösung von blausaurem Kali, welcher man etwas Säure beigemischt hat, der Einwirkung des Lichts aussetzt, so wird die Auflösung sogleich zerlegt; ein Theil der Blausäure wird entbunden, weil er die Gasgestalt wieder annimmt; ein anderer Theil schlägt sich als blausaures Eisen nieder: läßt man diese Auflösung sieden, so erleidet sie eben dieselbe Zerlegung; bringt man sie aber nur in eine solche Temperatur, als sie durch Einwirkung des Lichts angenommen haben würde, so erfolgt in ihr keine Veränderung.

Man muß untersuchen, was für Umstände diese Erscheinungen hervorbringen können, die zuweilen nur eine Ungleichheit der Wirksamkeit des Lichts und der Wärme in Ansehung ihrer Stärke anzeigen, und ein andermal zu beweisen scheinen, daß eine größere Verschiedenheit zwischen beiden Statt findet: es ist dabei rathsam, einige im Einzelnen zu verfolgen, und dabei die beiden wirkenden Ursachen zu vergleichen.

128. Wir verdanken dem berühmten Grafen v. Rumford sehr wichtige Versuche über die Wirkungen sowohl des Sonnenlichts, als der Wärme **).

*) Es ist nicht zu übersehen, daß hier bloß von der Wirkung einer mäßigen Wärme die Rede ist. Man vergleiche unten S. 131. F.

**) M. s. Rumfords Schriften, B. I. (vergleichen Scheers Journ. d. Ch. B. II. S. 3 — 20.)

Ich werde diese Versuche unter zwei Abtheilungen bringen: diejenigen, wobei er mit der Auflösung des Goldes eine Purpur- und mit der Auflösung des Silbers eine gelbbraune Farbe hervorgebracht, und diejenigen, wobei er eine Reduction dieser Metalle erhalten hat.

Er schwängerte mit der Goldauflösung weiße Seide, leinenes und baumwollenes Zeug, auch weiße Bittererde, und diese Dinge nahmen, wenn er sie dem Sonnenlichte oder der Wärme einer Kerze aussetzte, eine schöne Purpurfarbe an; erlitten aber in der Dunkelheit keine Veränderung. Wenn sie nicht feucht waren, so brachten Wärme und Licht wenig Veränderung in ihnen hervor; aber nach ihrer Befeuchtung fand der angegebene Erfolg statt.

Mit der Silberberauflösung nahmen eben dieselben Stoffe eine Schattirung von gelbbraun an, aber im Dunkeln ohne Wärme erhielten sie keine Farbe.

Ich habe mit dem salzsauren Silber einige Versuche angestellt, welche über diese Resultate einige Aufklärung geben können. Scheele hatte bemerkt, daß das salzsaure Silber, mit Wasser bedeckt und dem Lichte ausgesetzt, Salzsäure fahren ließ, so daß das oben schwimmende Wasser mit der Auflösung des Silbers einen neuen Niederschlag von salzsaurem Silber bildete; aber er hatte angenommen, daß das Silber schwarz werde, weil das Licht durch Mittheilung von Phlogiston es dem metallischen Zustande näher gebracht hätte. Um die Wirkungen des Lichts auf eine der Beobachtung angemessenere Art zu erklären, hatte ich vermuthet *), daß das salzsaure Silber eben so

*) Journal de Physique 1786.

wie die oxygenirte Salzsäure seinen Sauerstoff fahren ließe, wenn man es dem Lichte aussetzte, daß es eine schwarze Farbe annehme, indem es sich dadurch dem metallischen Zustande wieder nähere, und daß es die Salzsäure fahren lasse, mit welcher es in diesem Zustande nicht mehr in Verbindung bleiben könne. Ich habe über diese meine ehemalige Muthmaßung Versuche angestellt.

Das salzsaure Silber mit Wasser bedeckt und dann mehrere Tage hindurch den Sonnenstrahlen ausgesetzt, zeigte anfangs nur einige entwickelte Luftblasen, die nur von der dem salzsauren Silber anhängenden und durch das Wasser ausgetriebenen Luft herzurühren schienen; denn nach dem Verlaufe der ersten Wirkung entwickelt sich kein Gas weiter, obgleich das salzsaure Silber in beträchtlicher Menge vorhanden war, und man es mehrere Mal schütteln mußte, um einen neuen Theil seiner Oberfläche den Sonnenstrahlen auszusetzen: das sauer gewordene Wasser röthete das Lackmuspapier, ohne seine Farbe zu zerstören, es enthielt also keine oxygenirte Salzsäure: mit Natron gesättigt gab es durch Abdampfen salzsaures Natron: das vom Licht geschwärzte salzsaure Silber löset sich, eben so wie das weiß gebliebene, völlig in Ammonium auf.

Meine Vermuthung war also ungegründet, daß in diesem Fall der Sauerstoff durch die Einwirkung des Lichts dahin bestimmt wurde, das Metall zu verlassen und den ausdehnnsamen Zustand wieder anzunehmen.

Ich setzte das vermittelst des Lichts geschwärzte salzsaure Silber in einer kleinen gläsernen Retorte der Wärme im Sandbade aus: es schmolz und verband sich mit dem Glase; es entwickelte sich kein Sauerstoff, sondern Salzsaure.

saure. Es wurde salzsaures Silber, welches der Einwirkung des Lichts nicht ausgesetzt gewesen war, in eine nicht so starke Hitze gebracht, und es zeigte sich, daß es schwarz wurde, bevor es zum Schmelzen kam, und daß sich zugleich ein wenig Salzsäure, aber gar kein Sauerstoff daraus entwickelte. Das Licht scheint also bloß die Trennung eines Theils der Salzsäure, die in dem salzsauren Silber gebunden ist, zu veranlassen, und die Wärme allein scheint eben denselben Erfolg bewirken zu können.

Salzsaures Silber an einen dunklen Ort gestellt, aber einem Luftstrom ausgesetzt, schwärzte sich ziemlich schnell, gerade als wenn es die Einwirkung des Lichts erlitten hätte: die Luft begünstigte also die Entwicklung desjenigen Theils der Salzsäure, welcher sich abscheiden muß, wenn das salzsaure Silber schwarz werden soll, und diese Abscheidung kann aus ganz verschiedenen Ursachen erfolgen.

Es ist wahrscheinlich, daß es dem salzsauren Golde eben so wie dem salzsauren Silber ergehe, und daß das Licht so wie auch die Wärme, einen Theil der Säure daraus abscheide, daß aber die Zwischenwirkung des Wassers diesen Erfolg begünstige, weil die trocknen Substanzen nicht die Purpurfarbe annehmen. Die Farbe, welche die Verbindungen des Goldes und Silbers annehmen, ist eben die, welche sich bei den Dryden dieser Metalle zeigt, wenn sie in einer Mischung vorwalten: wodurch die Bemerkung Rumford's erklärt wird, daß die erhaltenen Farben denen des Emails ähnlich sehen, wozu man diese Dryde nimmt.

129. Ich gehe nun zu den Versuchen über, bei welchen Rumford, nach Anleitung der früher von Misriss Fulhame angestellten, die Reduction der beiden Metalle

erhalten hat. Er setzte dem Sonnenlichte ein Fläschchen aus, welches Stückchen Kohle nebst einer Goldauflösung enthielt; bald war das Gold vollkommen reducirt: die Silberauflösung erlitt eine ähnliche Reduction: die Metalle bilden entweder eine glänzende Lage am Glase, wo sie sich anlegen, oder sie setzen sich als Häutchen oder Krystalle auf der Oberfläche der Kohle ab. Aehnliche Fläschchen wurden in Cylinder von weißem Blech eingeschlossen und der Hitze des kochenden Wassers ausgesetzt: hier war der Erfolg derselbe, so daß die Hitze des kochenden Wassers mit den Sonnenstrahlen gleiche Wirkung hervorbrachte; ganz der Vorstellung zuwider, welche sich Rumford von der hohen Temperatur gemacht hatte, die das Licht in denen Theilchen, auf welche es wirkte, hervorbringen könnte, wie er es auch selbst [mit der ihm eigenen Aufrichtigkeit] bemerkt.

Ich habe diese Versuche mit der Silberauflösung wiederholt, und dabei mit dem Fläschchen eine Röhre verbunden, um das etwa sich entwickelnde Gas zu untersuchen; dadurch habe ich unter beiden Umständen eine Mischung von Salpetergas und Kohlensäure erhalten: desgleichen habe ich der Einwirkung so wohl des Lichts als des kochenden Wassers, Salpetersäure, worin Kohlenstückchen lagen, ausgesetzt und es hat sich ebenfalls in beiden Versuchen Salpetergas und Kohlensäure entwickelt.

130. Rumford setzte die Auflösung des salzsauren Goldes im Aether der Einwirkung des Lichtes aus und beobachtete, daß es schnell dem Golde den metallischen Zustand wieder gab, da sich doch diese Auflösung im Dunkeln unverändert hielt: die Gold- und die Silberauflösung

mit Terpentin- und Olivenöl gemischt, reducirten sich ebenfalls, wenn sie der Einwirkung des Lichts oder auch der Hitze ausgesetzt wurden; aber der Alkohol vermochte nicht eine gleichmäßige Wirkung, wie diese Oele hervorzubringen und die damit gemischten Auflösungen hielten sich in beiden Versuchen unverändert.

Die Oele färbten sich durch die Wirksamkeit, die sie bei dieser Reduction geäußert haben: man sieht leicht, daß hier der Wasserstoff eben dieselben Wirkungen hervorbrachte, wie der Kohlenstoff in den vorigen Versuchen, und daher haben die Oele jene Veränderung erlitten, die man jedesmal an ihnen bemerkt, so oft sie einen Theil ihres Wasserstoffs verlieren und der Kohlenstoff in ihnen vorwaltend wird. In dem Aether hat Rumford nicht eben dieselbe Veränderung bemerken können, weil er, da er weniger Kohlenstoff enthält, einen weit größern Verlust an Wasserstoff erleiden kann, ohne sich merklich zu verdichten und vollends, ohne sich zu färben.

Es scheint mir demnach, daß bei Rumford's ersten Versuchen das Metall im Zustande eines Dryds geblieben sey, und daß es bloß einen Theil seiner Säure verloren habe, der sich von ihm trennte, um sich durch Vermittelung entweder des Lichts oder der Wärme mit dem Wasser zu vereinigen: der zurückgebliebene Theil der Säure hat die Reduction des Metalls aus eben demselben Grunde gehindert, aus welchem eine erdige und verglasbare Substanz durch ihre Einwirkung die Reduction der zu dem Email oder dem Glase gebrauchten Dryde hindert: die mitwirkende Hülfe einer Verwandtschaft verhindert hier demnach, daß der Sauerstoff nicht das Dryd des Goldes oder Sil-

berß verläßt, ob er gleich nur schwach in demselben zurückgehalten wird. Indessen sind bei einer hohen Temperatur diese Hülfsverwandtschaften nicht hinlänglich; daher kommt es, daß die von dem Goldoxyde auf dem Porcellan herrührenden Farben flüchtiger als die Farben anderer Metallsalze sind, und daß sie diejenigen Operationen, welche starkes Feuer fordern, nicht ertragen können *).

Bei der zweiten Art von Versuchen ist das Dryd durch die Kohle und durch den Wasserstoff der Dele reducirt worden, und das Licht hat so wie die Wärme diese Reduction begünstigt: aber dieser Erfolg ist beschränkt; man erhält ihn nur bei solchen Dryden, die ihren Sauerstoff leicht fahren lassen; so daß man, wenn man die Art der Wirksamkeit für identisch ansieht, die Wirkung der weder durch Zurückwerfung noch durch Brechung gesammelten Sonnenstrahlen nur mit der Wirkung einer nicht sehr erhöhten Temperatur vergleichen kann.

131. Bis hieher finden wir gleiche Erfolge bei der Wirksamkeit des Lichts und der Wärme, wenn man die Stärke des einen oder des andern verändert. Indessen entwickelt das Licht, welches nur eben so viel Uebergewicht als eine geringe Temperaturerhöhung zu haben schien, das Sauerstoffgas aus oxygenirter Salzsäure und aus Salpetersäure; die Wärme hingegen kann diesen Erfolg nicht anders hervorbringen, als wenn die Säuren durch ein Alkali

*) Alex. Brongniart Journal des Mines No. 67. (Nach Richters Behauptung, — man sehe: Ueber die neuern Gegenstände der Chemie St. 2. S. 85 — ist der Mineralpurpur kein Goldoxyd, sondern fein zertheiltes metallisches Gold). F.

gebunden sind, welches sie fähig macht, die Einwirkung einer hohen Temperatur zu erleiden. Wir wollen untersuchen, von welchen Umständen die bei dieser Gelegenheit sich zeigende Ungleichheit beider Wirkungsmittel abhängen kann: die Erklärung davon wird sich auf alle ähnliche Fälle anwenden lassen.

Kumford hat richtig bemerkt, daß das Licht die Temperatur der Massentheilchen, auf welche es einwirkte, sehr erhöhen mußte, obgleich das Mittel, worin sich diese Massentheilchen befanden, wenig Wärme angenommen zu haben schien: der Umstand, vermöge dessen die äußere Temperatur nicht zum Maasstabe für die bei einzelnen Theilchen hervorgebrachte Hitze dienen kann, ist eben derselbe, welcher bewirkt, daß ein Thermometer nur einen geringen Theil von der Temperaturveränderung einer im Verhältniß gegen die ganze Masse, mit welcher sie ihre Temperatur theilt, nur kleinen Menge von Luft, anzeigt (110). Allein dieser Erfolg ist bei weitem nicht so stark, als er nach seinen ersten Betrachtungen zu glauben verleitet ward.

In der oxygenirten Salzsäure kann das Licht nur durch die Einwirkung des Sauerstoffs in den Zustand der Verbindung gebracht werden; auf diesen allein schränkt sich seine Wirksamkeit ein: er kann also auch nur bei ihm die Wirkungen einer hohen Temperatur hervorbringen, so daß er den ausdehnbaren Zustand wieder annimmt, wie er bei einer erhöhten Temperatur gethan haben würde.

Wenn die Wärme vermittelt eines erhitzten Körpers einer tropfbaren Flüssigkeit mitgetheilt wird, so wirkt dieselbe auf die ganze Flüssigkeit gleichmäßig, und die sich

erhöhende Temperatur derselben macht das Wasser und die Salzsäure flüchtig; so daß die Flüssigkeit bei der Destillation übergeht, ohne daß eine Ungleichheit in ihr entsteht, welche die Abscheidung des Sauerstoffs hervorbringen könnte; wird aber die Salzsäure von einer alkalischen Grundlage zurückgehalten, so kann ihre Temperatur hinreichend erhöht werden, um die Entwicklung des Sauerstoffs möglich zu machen.

So oft also das Licht die Entwicklung des Sauerstoffs aus oxygenirter Salzsäure, aus Salpetersäure, oder aus einer lebendigen Pflanze bewirkt, muß man daraus schließen, daß es in eine Verbindung getreten ist, daß es die Menge von Wärmestoff hergegeben hat, woran es dem entwickelten Gas mangelte, und daß es durch Erhöhung der Temperatur dessen Ausdehnbarkeit verstärkt hat; und wenn der strahlende Wärmestoff oder die Hitze nicht eben denselben Erfolg hervorzubringen vermögen, so rührt dieß daher, weil sie unter den gegebenen Umständen nicht eine gleiche Verbindung bilden, oder den Erfolg davon auf einen einzelnen Bestandtheil beschränken können.

132. Durch diese Bemerkungen wird, dünkt mich, die Einerleiheit der Substanz des Lichts und des Wärmestoffs bewiesen; wenigstens beweisen sie unstreitig die Einerleiheit ihrer Wirkungen mit einigen Verschiedenheiten, die bloß von den Umständen unter denen sie wirksam sind, herrühren.

Die Farben haben keinen Einfluß auf die Wirksamkeit des Wärmestoffs, aber sie machen die Körper mehr oder minder geneigt, das Licht zu binden und es in Wärmestoff umzuwandeln; so daß ein weißer Körper, selbst dem Brennpunkte eines Brennglases ausgesetzt, weit geringere Wir-

kungen, als ein schwarzer, davon erleidet, weil nur derjenige Theil des Lichts, welcher eine Verbindung eingeht, chemische Veränderungen in einer Substanz hervorbringen kann.

Das Licht wird zuweilen durch den einen Bestandtheil einer Verbindung leichter, als durch den andern gebunden, so daß es auf jeden einzeln wirkt, da sich der Wärmestoff hingegen gleichförmig mit allen Bestandtheilen verbunden haben würde. Dergleichen Wirkungen des Sonnenlichts können nur mit den Wirkungen einer wenig erhöhten Temperatur verglichen werden; wenn aber die Strahlen zusammengedrängt sind, so wirken sie mit der größten Mächtigkeit, die man je dem Wärmestoff zu verschaffen vermag: nach den Wirkungen scheint es, als wenn sich der strahlende Wärmestoff in einem Mittelzustande zwischen dem Licht und zwischen dem gebundenen Wärmestoffe befinde.

Dies sind die Resultate der Beobachtung: einige Naturforscher haben behauptet, daß Licht sei eine von der Wärme verschiedene Substanz: Deluc besteht sehr vest auf dieser ihrer Verschiedenheit; aber Saussure scheint mir die Schwäche der Gründe, wodurch er sie erweisen will, dargethan zu haben *). Ein berühmter Gelehrter hat sich vor kurzem auf einige noch dunkle und eine geringe Wirksamkeit zeigende Erscheinungen berufen, um die wärmenden Strahlen von den leuchtenden zu unterscheiden **: wenn sich indessen auch diese Verschiedenheit bestätigte, so würde sie bei der Erklärung der chemischen Erscheinungen nichts

*) Reise in die Alpen Th. VI.

**) Herschels Untersuch. üb. Licht und Wärme.

ändern, da dieselbe auf die Wirkungen des Lichts in dem Zustande, wie es zu uns gelangt, gebauet ist.

133. Aber das Licht theilt sich in ungleichfarbige Strahlen, und den Wärmestoff betrachten wir als einen durchaus gleichartigen Stoff: dieß rührt daher, weil wir unter dem Namen des Wärmestoffs dasjenige Wesen verstehen, welchem als einem Ganzen die ihm beigelegten Eigenschaften zukommen, so wie man mehrere Wirkungen der atmosphärischen Luft erklären kann, ohne daß man auf die Verschiedenheiten ihrer Bestandtheile Rücksicht zu nehmen nöthig hat. Es ist also möglich, es ist sogar wahrscheinlich, daß der Wärmestoff aus mehreren wesentlich verschiedenen Bestandtheilen besteht, und daß er eine Gattung ausmacht, wozu mehrere Arten gehören; bis jetzt aber hat man wenig Verschiedenheiten in der chemischen Wirkungsart der Lichtstrahlen entdeckt, doch hat Scheele bemerkt, daß der violette Strahl mehr als die übrigen auf das salzsaure Eisen wirkt.

Sennebier hat die Wirkung der verschiedenen prismatischen Strahlen auf eben diese Substanz untersucht, und die Ungleichheit ihrer Wirksamkeit nach der Zeit bestimmt, deren ein jeder bedurfte, um sie bis zu einem gleichen Grade dunkel zu färben. Der violette Strahl hat in funfzehn Secunden eben so viel bewirkt, wie der rothe innerhalb zwanzig Minuten: die übrigen Strahlen stehen zwischen diesen *): es sind ohne Zweifel über das Physische der Farben, und über die Theorie des Wärmestoffs, so wie

*) Mem. physico - chim. Tom III.

über die meisten übrigen Gegenstände noch viele Kenntnisse zu erlangen übrig.

134. Wenn die Entwicklung des Lichts nur durch die Umstände seines Freiwerdens von der Ausscheidung des Wärmestoffs verschieden ist; so darf man sich nicht darüber wundern, daß sie durch sehr ungleiche Ursachen bewirkt werden kann: die gewöhnlichste derselben ist die Verbindung des Sauerstoffs mit irgend einer brennbaren Substanz; aber auch andere Verbindungen und selbst das Zusammendrücken eines Körpers können Licht hervorbringen; es gehört nichts weiter dazu, als daß unter gewissen Umständen eine Veränderung in der Verhältnismenge des Wärmestoffs bei einem Körper, oder bei einem Systeme von Körpern vorgehe (Neunte Anmerkung).

Das Calorimeter giebt die ganze Menge des sich entwickelnden Wärmestoffs an; allein beim Verbrennen in der Atmosphäre kann derjenige Theil davon, welcher Lichtgestalt annimmt, ganz entweichen, und derjenige, der sich als strahlender Wärmestoff entwickelt, sich ganz in die Ferne zerstreuen, bis sie beide durch feste oder tropfbare Körper zum Zustande der Verbindung gebracht werden.

Einige Körper scheinen das Licht so schwach an sich zu halten, daß sie seinen ausdehnnsamen Zustand wenig ändern, und ihm gestatten, sich durch eine nicht sehr kräftige Ursache wieder herzustellen, wie man die atmosphärische Luft sich an einige Körper anhängen und sich gleich wieder davon trennen sieht. Es ist wahrscheinlich, daß auf diese Art einige Körper im Dunkeln leuchtend werden, nachdem sie sich in einem starken Lichte befunden haben: allein man muß diese Erscheinung nicht mit der bei andern Sub-

stanzen, die eine wahre Verbrennung erleiden, verwechseln. (Zehnte Anmerkung).

135. Die Wirksamkeit der elektrischen Flüssigkeit bringt, außer den eigentlichen elektrischen Erscheinungen, auch Veränderungen in den chemischen Eigenschaften der Körper hervor, so daß sie die Zusammensetzung oder Zerlegung mehrerer Verbindungen befördert, deshalb muß man sie den chemischen Wirkmitteln beizählen.

Wenn man die chemischen Folgen von der Wirkung der Elektrizität und des Wärmestoffes mit einander vergleicht; so findet man zwischen beiden die größte Aehnlichkeit.

Der elektrische Funke zündet die Mischung des Sauerstoffgas und des Wasserstoffgas, woraus die Bildung des Wassers erfolgt, wie es eine Erhöhung der Temperatur thut: beide begünstigen die Verdunstung und verringern das specifische Gewicht der ausdehn samen Flüssigkeiten *): beide zerlegen das Ammonium **), und durch Beihülfe eines Metalls das von der Kohlensäure aufgelöst erhaltene Wasser: sie befördern gleichmäÙig die Verbindung des Stick-

*) Van Marum I. suite des Exp. p. 210. (Von dieser van Marum'schen Schrift ist eine deutsche Uebersetzung vorhanden, unter dem Titel: Beschreibung einer ungemein großen Elektrisirmaschine, und der damit angestellten Versuche. Leipzig 1786 4to. 1. Forts. 1788 2. Forts. 1789. Die Versuche von welchen hier Berthollet redet, findet man in der 1. Forts. p. 41 ff.) F.

**) Man vergl. Gren's neues Journal der Physik. B. 1 S. 259. F.

stoffs mit dem Sauerstoff, oder die Hervorbringung der Salpetersäure, so wie die Verbrennung des Lackmuss in der Luft *), die Verbrennung der brennbaren Flüssigkeiten, die Entbindung des Wasserstoffs, des Aethers, der Oele und des Weingeists, die Oxydation der Metalle, oder bei einem andern Grade ihrer Stärke die Entweichung des Sauerstoffs aus den Dryden **).

Indessen wirkt die elektrische Flüssigkeit nicht immer eben so wie der Wärmestoff, der durch unmittelbaren Uebergang in die ganze Substanz eines Körpers in eine Verbindung mit ihm tritt; sondern ihre Wirksamkeit concentrirt sich auf einige Massentheilchen eines Körpers, und alsdann bringt sie ähnliche Erscheinungen hervor, wie wir beim Lichte gesehen haben (131); nur sind ihre Wirkungen weit stärker als die Wirkungen des gewöhnlichen Sonnenlichts: so wie dieses z. B. Sauerstoff aus dem gemeinen Wasser und der Salpetersäure entwickelt, so kann die Elektricität ihn nicht nur aus der Salpetersäure, sondern sogar aus der Schwefelsäure entbinden; sie kann das Wasser gänzlich zerlegen, wenn man Schläge durch Schichten

*) Cavendish-Phil. Trans. 1785. (Cavendish ließ elektrische Funken durch atm. Luft, und Sauerstoffluft schlagen, die mit Lackmustinktur gesperrt war, sie röthete sich anfänglich, wurde dann blässer und zuletzt farbenlos. Er urtheilt daß dies, wo nicht eine Art von Verbrennung, doch eine Zersetzung des Lackmuss sey. M. s. in den angeführten Jahrgang der Ph. Tr S. 374 — 382 ff.) F.

**) Van Marum Beschreibung einer ungemein großen Elektrisirmaschine.

desselben gehen läßt, ob sie gleich auch unter andern Umständen, deren Verschiedenheit ich mich zu erklären bemühen werde, seine Erzeugung bewirkt.

Man darf aus dieser Gleichheit der Wirkungen nicht folgern, daß die Wirkmittel einerlei sind, im Gegentheil scheint die Beobachtung zu beweisen, daß ein wesentlicher Unterschied zwischen ihnen Statt findet: man bemerkt wenig Temperaturveränderung bei der Einwirkung der Elektrizität: wenn die Metalle durch sie verbrennen, so muß ihre dabei erlangte Hitze der Verbrennung allein zugeschrieben werden; denn wenn man durch ein unverbrennliches Metall wie Gold, Silber oder Platin einen starken Schlag gehen läßt, so nimmt man nicht wahr, daß es eine zum Bewirken der Schmelzung hinlänglich große Hitze angenommen hätte, welches doch geschehen sollte, wenn ein noch stärkerer Schlag sich bloß dadurch unterschiede, daß er die Schmelzung nur durch eine Temperaturerhöhung hervorbrächte. Die in diesem Fall erzeugte Hitze scheint mir bloß eine Folge des Druckes, welchen die am stärksten ausgedehnten Theile gegen die übrigen äußern: man könnte wider diese Meinung selbst daraus nichts schließen, wenn man dahin gelangte, ein Metall außer Berührung mit dem Sauerstoff zum Glühen zu bringen; weil man durch Schlagen eben dasselbe bewirken kann. (Fiffte Anmerkung).

Die Thätigkeit der elektrischen Flüssigkeit verursacht in den Theilen der Körper, auf welche sie gerichtet ist, eine so gewaltige Ausdehnung, daß sie dieselben leichter als der Wärmestoff, welcher sie tropfbar machen würde, in die Gasform verwandelt; wenigstens scheint dies so, nach denen

Wirkungen, die sie bei den Metallen hervorbringt, und die van Marum so sorgfältig beschrieben hat.

Diese Ausdehnung scheint mir dazu dienlich, die Ähnlichkeit der chemischen Wirkungen zu erklären: in beiden Fällen, so wohl durch die Elektricität als durch den Wärmestoff, wird die Cohäsionskraft, vermöge der hervorgerufen größern Entfernung der Massentheilchen von einander geschwächt, und dadurch entstehen die Verbindungen welche jene Kraft vorher hinderte.

136. In den neuesten Zeiten haben elektrische Wirkungen, die anfangs von eigenthümlicher Art zu seyn schienen, und deren Ursache man mit dem Namen des Galvanismus belegte, den Forschungsgeist der Physiker und Chemiker beschäftigt: obgleich die Reihe der Erscheinungen, wozu diese Art von Beobachtungen Anlaß gegeben hat, einen besondern Theil der Physik auszumachen verdient; so nöthigt mich doch ihr Zusammenhang mit mehreren chemischen Erscheinungen, eine Skizze der lichtvollen Theorie, die Volta davon gegeben hat *), hier beizubringen.

Alle Erscheinungen der Säule oder des elektrometrischen Apparats entspringen nach Volta's Theorie aus einer erzeugenden Kraft, welche vorzüglich die Metalle besitzen.

Die Metalle äußern in Ansehung des ihnen natürlichen elektrischen Zustandes eine Einwirkung auf einander:

*) Annales de Chimie. Frimaire an 10. (V. s. den Registerband zu denn 12 ersten Bänden von Gilbert's Annalen, nebst den folgenden Stücken. Desgleichen Friedländer's und Pfaff's fr. Annalen.)

wenn sie gleich isolirt im Gleichgewicht der Elektricität stehen, so vertheilen sie doch, zusammen in Berührung gebracht, dieselbe ungleich zwischen sich; die einen überladen sich auf Kosten der andern mit elektrischer Flüssigkeit, doch nicht alle auf gleiche Art, so daß dieser Erfolg zwischen einigen Metallen stärker, als zwischen andern ist: man kann die Metalle in dieser Rücksicht in eine Reihe ordnen und die beiden äußersten Glieder dieser Reihe sind der Zink, der allen übrigen Metallen Elektricität entzieht, und Gold oder Silber, die an alle übrigen sie abtreten. Die dazwischen liegenden Metalle entziehen sie denen, welche in der Reihe auf einer niedrigeren, und geben sie an diejenigen ab, welche darin auf einer höhern Stelle stehn.

Diese Eigenschaft ist nicht auf die Metalle beschränkt, die Kohle ist hierin denen Metallen gleich, die am meisten Elektricität bei ihrer Berührung abgeben, und der krystallisirte Braunstein giebt selbst eine größere Menge davon ab, als sogar Gold oder Silber.

So lange die Metalle in ihrer Berührung isolirt bleiben, bringt diese ihre Einwirkung auf einander nur eine einfache geringe Wirkung hervor: sind sie aber auf der einen Seite mit einem Behälter *) der Elektricität, auf der andern mit leitenden Körpern in Verbindung, so zieht dasjenige Metall, welches einem andern Elektricität abgetreten hat, z. B. das an den Zink sie abgebende Silber, aus dem Behälter wieder neue an sich und treibt sie fort:

*) Reservoir, das ist hier jeder Körper der Elektricität abgeben kann. F.

während zu dem Zink, der sie an die leitenden Körper abgiebt; auf diese Art entsteht ein zusammenhangender Strom: ein tropfbarer leitender Körper, wie das Wasser, nimmt also die elektrische Flüssigkeit auf, die aus dem Silber in den Zink übergeht; wenn aber das Wasser mit einer Silberscheibe in Verbindung steht, die wieder eine Zinkscheibe berührt und sich mit ihr in einer gegenseitigen Einwirkung befindet, so wird die Wirkung dieser beiden letzten Metallscheiben durch die Wirkung der beiden vorigen verstärkt, und daher entsteht eine größere Spannung in der freiverdenden Electricität.

Hierin liegt der Grund von allen Eigenschaften der Säule, deren Wirksamkeit nach dem arithmetischen Verhältnisse der Anzahl ihrer Schichtungen zunimmt: ist aber die Säule isolirt, so häuft sich die elektrische Flüssigkeit im obern Theile auf Kosten des untern an, so daß sich die obere Hälfte, mit Electricität überladen, in einem positiven, und die untere in einem negativen Zustande befindet, indem der Mittelpunkt dieser einander das Gleichgewicht haltenden Kräfte im natürlichen Zustande bleibt.

Der elektrische Strom einer Säule, die nicht aus sehr vielen Lagen besteht, hat keine hinlängliche Spannung, um merklich auf die Elektrometer zu wirken; doch kann man die Spannung der aus der Säule strömenden Electricität vermittelt eines Condensators erhöhen, und dadurch die Verstärkung derselben bei der Vermehrung ihrer Schichtungen vermittelt eines Elektrometers bestimmen, dessen Grade nach den vergleichbaren Wirkungen der von einem Elektrophor gegebenen Funken abgetheilt sind: auf diese Weise hat Volta die Wirksamkeit jeder Lage in seiner Säule

und die zusammengesetzte Wirksamkeit aller ihrer Lagen zu messen vermocht.

Er beweist ferner durch die Schnelligkeit, womit sich ein großer Behälter (eine Batterie), bei der kürzestmöglichen Berührung mit der Säule, bis zu gleichem Grade der elektrischen Spannung mit der Säule ladet, daß die Menge der elektrischen Flüssigkeit, die in einer gegebenen Zeit aus der Säule ausströmt, weit größer als diejenige ist, die man selbst aus einer sehr großen Elektrisirmaschine in ebendemselben Zeitraum erhalten könnte.

Diese Eigenschaft der Säule, eine große Menge elektrischer Flüssigkeit in Bewegung zu setzen, macht sie in ihren Wirkungen einer Verstärkungsflasche ähnlich, deren Wirksamkeit ununterbrochen fortdauernd wäre und erklärt alle Erscheinungen, um welcher Willen man sonst genöthiget schien, eine chemische Wirksamkeit der angewandten Substanzen anzunehmen; eine Wirksamkeit, welche die elektrischen Erscheinungen fortdauernd hervorzubringen schien.

Man muß hier die Wirksamkeit der Leiter und die vorgehenden chemischen Zersetzungen unterscheiden. Je bessere Leiter die zwischen den einzelnen Lagen der Säule befindlichen tropfbaren Körper sind, desto schneller ist der elektrische Strom, und desto bemerklicher sind die Wirkungen, ohne daß man auf ihre chemischen Eigenschaften Rücksicht zu nehmen braucht. Volta hat gezeigt, daß das salzsaure Natron, das salzsaure Ammonium, die Salpetersäure u. s. w. nur vermöge ihrer bessern Leitungsfähigkeit die Wirkungen der Säule, so wie die von ihr empfundenen Schläge, verstärken, ohne die Spannung der Elektricität zu erhöhen.

Priestley hatte schon bemerkt, daß das ätzende Kali und die Salzsäure den elektrischen Funken nicht sichtbar machen konnten, woraus er geschlossen hatte, daß sie viel bessere Leiter, als das Wasser und andere tropfbare Flüssigkeiten seyn müßten *). Morgan hat dieselbe Bemerkung über alle mineralischen Säuren gemacht **).

Die Größe der Oberflächen von den Platten und den dazwischen gelegten feuchten Platten bringen eine besondere Wirkung hervor, von welcher Volta, wie er selbst gesteht, nur einen Wahrscheinlichkeitsgrund angeben kann. Ein solcher aus großen Platten bestehender elektromotorischer Apparat wirkt sehr stark auf die Metalle und verursacht leicht ihre Verbrennung, wie Hachette, Tenard, Fourcroy und Wauquelin gezeigt haben ***). Dennoch ist die Spannung der elektrischen Flüssigkeit darin nicht größer, wie bei einer gewöhnlichen Säule, und eben so verhält es sich mit den von ihr erhaltenen Schlägen.

Volta muthmaßt, diese Ungleichheit hange von folgender Ursache ab: der menschliche Körper, ein weit schlechterer Leiter als die Metalle, setze dem mit einer geringen Spannung sich fortbewegenden elektrischen Strom einen größeren Widerstand entgegen, und dieser stärkere Widerstand verhindere dann, daß sich die Menge der elektrischen Flüssigkeit nicht nach dem Verhältniß vermehren könne,

*) Exp. et obs. sur diff. espèces d'acid, Vol. I. p. 321.

**) Philos. Trans. 1785. (S. 199).

***) Journal de l'Ecole polytechnique Tom IV.

als große Platten sie zu liefern im Stande wären, der Metalldraht hingegen könne sie ganz aufnehmen, und ihren Einfluß erfahren *).

Was die dabei vorgehenden chemischen Erscheinungen betrifft, so scheinen dieselben bloß Folgen der elektrischen Wirksamkeit zu seyn, wie wir denn schon bemerkt haben, daß die Elektricität mehrere Verbindungen und Zerlegungen befördert, so wie eine Erhöhung der Temperatur es that, und daß es zur Hervorbringung dieses Erfolgs bloß eines Bestrebens der Elektricität bedürfe, die Massentheilchen der ihrem Einfluß ausgesetzten Körper von einander zu entfernen, weil sie dadurch den Widerstand der Cohäsionskraft aufhebt: der Wärmestoff selbst befördert die Verbindungen und Zerlegungen nur als eine der Cohäsion entgegengesetzte Kraft.

Die Art der Wirksamkeit, vermöge deren zwei mit einander in Berührung befindliche Körper, die vorher in jedem einzelnen vorhandene Elektricität ungleich zwischen sich vertheilen, ist nicht allein bei den Metallen und einigen verwandten festen Körpern anzutreffen, sondern sie kommt, wie Volta gezeigt hat, auch den tropfbaren zu, so daß die Einwirkung zweier verschiedenen Flüssigkeiten auf einander einen elektrischen Strom erzeugen kann, wofür nur ein dazwischen liegendes Metall alsdann zum Leiter dient; sogar kann eine dritte Flüssigkeit das Metall ersetzen.

138. Unterdessen haben mehrere Naturforscher neue wichtige Thatsachen über die Natur und Wirkungsart dieser Elektricität gesammelt. Wollaston unter andern hat

*) Bibl. Britan. Vol. XIX.

gezeigt *), daß ein äußerst dünner und in eine Glasröhre gesteckter Metalldraht, vermittelst seines daraus hervorstehenden äußersten Punktes, selbst das Wasser vermöge einer mittelmäßig starken Elektrisirmaschine zerlegen kann; wodurch also bewiesen ist, daß man nur den Umfang des Weges für die Elektricität gehörig verkleinern darf, damit sie, wenn sie auch nicht sehr stark ist, diese Wirkung hervorbringe. Van Marum hat auf eine einleuchtende Art die Gleichartigkeit des von einer Säule oder von einer Elektrisirmaschine herrührenden elektrischen Stromes dargethan **)

139. In jedem Falle aber giebt es noch einen Unterschied zwischen der Art, wie das Wasser durch die gewöhnliche Elektricität, und wie sie durch die Elektricität der Säule zerlegt wird: die erste trennt bei allen bisher bekannten Versuchen die beiden Bestandtheile des Wassers und entwickelt sie, mit einander vermengt als eine einzige ausdehnsame Flüssigkeit; allein bei der Wirksamkeit der Säule entweicht der Wasserstoff an dem Metalldraht, welcher mit dem Silber, das heißt mit demjenigen Ende der Säule, wo negative Elektricität vorhanden ist, und der Sauerstoff an dem, welcher mit dem Zink, oder mit dem Ende der positiven Elektricität, in Verbindung steht. Es scheint, wenn man nicht Eigenschaften annehmen will, die mit denen in der Physik am sichersten ausgemachten unver-

*) Bibl. Britan. Tom XVIII. (Gilberts Annalen B. XI. S. 104 ff.).

**) Ann. de Chim. Frim. an 10. (Gilberts Annalen B. XI. S. 220).

einbar sind, daß man diese vereinzelte Entbindung jedes der beiden Bestandtheile des Wassers zum Theil einer Fähigkeit desselben zuschreiben muß, die es mit allen bekannten Verbindungen gemein hat, die Bestandtheile, woraus es zusammengesetzt ist, in verschiedenen Verhältnissen in sich aufzunehmen, wenn die Kräfte, welche seine Zusammensetzung erzeugen, mit andern Kräften in Streit sind: zum Theil aber auch einer in der positiven Elektricität anzunehmenden Eigenthümlichkeit, die Entbindung des Sauerstoffs zu befördern, so wie einer ähnlichen in der negativen Elektricität, der Entbindung des Wasserstoffs günstiger zu seyn. Die Behutsamkeit, welche man sich bei physischen Untersuchungen zum Gesetz machen muß, rath uns indessen an den Ausspruch der Erfahrung über einen Gegenstand abzuwarten, der noch einigermaßen dunkel ist, und es ist wahrscheinlich, daß wir von ihr bald eine entscheidende Antwort darüber erhalten werden *).

Die Chemie hat durch diese in der Geschichte der Wissenschaften Epoche machenden Entdeckungen ein Wirkmittel gewonnen, dessen Kräftigkeit vielleicht zu einem jetzt kaum zu vermuthenden Grade getrieben werden kann, und welches dazu dienen wird, bei der Bildung und Zerlegung chemischer Verbindungen unerwartete und unter einigen Umständen stärkere Wirkungen hervorzubringen, als man durch die Wirksamkeit des Wärmestoffs nur erreichen kann.

*) Ritters Versuche und Vermuthungen über diesen Gegenstand, kennt das deutsche Publikum, aus dessen Beiträgen zur Kenntniß des Galvanismus, und aus Gilberts Annalen. F.

V i e r t e s K a p i t e l.

Von dem Wärmestoff in Rücksicht auf die Verbindungen betrachtet.

139. Das, was im ersten Kapitel aus einander gesetzt ist, betrifft nur die Wirkung des Wärmestoffs auf die einzelnen Körper: allein die dort gesammelten Resultate der Beobachtung lassen sich nicht mehr auf die Veränderungen anwenden, welche bei der Verbindung mehrerer Substanzen unter einander vorgehen, besonders wenn sich zugleich Abänderungen ihres Aggregatzustandes ereignen.

So oft sich eine innige Verbindung bildet, sieht man stets eine mehr oder minder bedeutende Wärme diesen Akt begleiten: wenn sich z. B. die Alkalien mit den Säuren verbinden, so wird jedesmal Wärme entbunden: diese Wirkung erfolgt auch bei einer Verbindung, wodurch ein fester Körper tropfbar wird, wie beim Kalk *), und selbst bei derjenigen, welche die Entbindung eines ausdehnungsfähigen Körpers, z. B. der Kohlensäure bewirkt, so daß man schon hieraus sieht, wie sehr man sich täuschen würde, wenn man einen Erklärungsgrund als allgemein anwendbar aufstellen wollte, bei welchem man nur auf eine einzelne Art dieser Erscheinungen Rücksicht genommen hätte.

Bei der Auflösung der Salze und beim Schmelzen des Eises entsteht Kälte, oder es wird Wärmestoff verschluckt; dennoch ist auch hier ein Verbindungsakt und die Erschei-

*) Doch ist ohne Zweifel nicht das Tropfbarwerden des festen Kalks, sondern umgekehrt, des Wassers, womit sich die Einwirkung anfängt, die Ursache der Wärmeerzeugung. F.

nungen ändern sich nach den verschiedenen Umständen: dieß rührt daher, weil mehrere Ursachen zugleich wirksam sind, weil ihre Wirkungen einander aufheben können, und weil das bemerkbare Resultat nur von dem Uebergewicht der einen über die andern herrührt.

Da sich an diesem Gegenstande der Scharfsinn mehrerer Physiker geübt hat; so werde ich ihn mit einiger Ausführlichkeit untersuchen: ich werde die Umstände, nach welchen die Resultate sich ändern, dadurch festzusetzen suchen, daß ich die an den einzelnen Körpern beobachteten Wirkungen mit denen, die sich bei den Auflösungen und Verbindungen nach der Stärke der sie verursachenden Verwandtschaft ereignen, und endlich auch mit denen vergleiche, die von einer bedeutenden Veränderung der Dichtigkeit begleitet sind.

140. So oft ein tropfbarer Körper, z. B. Wasser, in den festen Zustand übergeht, entbindet sich Wärme; so wie ebenfalls, wenn er aus der Dampfform in die tropfbare zurückkehrt; nur ist die Menge der entbundenen Wärme im letzten Fall weit beträchtlicher: die Beobachtung zeigt, daß die Körper beim Uebergange aus dem tropfbaren Zustande in den festen eine Verdichtung erleiden; und wenn das Wasser nebst einigen andern Substanzen dabei an Umfang zunehmen, so muß man dieß bloß der Unordnung der sich krystallisirenden Theilchen beimessen: hieraus folgt, daß beim Uebergange der Körper aus dem tropfbaren in den festen Zustand, durch das Uebergewicht der gegenseitigen Verwandtschaft zwischen den Massentheilen, eben so wie beim Uebergange aus der Dampfgestalt in den tropfbaren Zustand, eine größere Annäherung der Massentheile erfolgt,

Die aber im ersten Fall bei weitem weniger beträchtlich ist, weil sich die Masse alsdann viel weniger zusammendrücken läßt.

Diese von dem Uebergewicht der Cohäsionskraft der Massentheilchen herrührende Annäherung derselben ist von einer Ausscheidung des Wärmestoffs begleitet, dessen Verhältnißmenge immer für den jedesmaligen Umfang eines Körpers bestimmt ist.

So oft sich eine Verbindung bildet, entsteht ebenfalls eine Annäherung der Massentheilchen, die für den jedesmaligen Zustand der Körper desto größer ist, je inniger und energischer die Verbindung wird: zugleich aber erfolgen Veränderungen des Aggregatzustandes, so daß ein fester Körper durch den Einfluß dessen, mit dem er sich verbindet, tropfbar werden kann. Wir wollen zuerst untersuchen, was bei einer schwachen Wirksamkeit der Verbindung, so wie sie bei den gewöhnlichen Auflösungen ist, vorgeht.

141. So oft zwei tropfbare Körper auf einander einwirken, erfolgt jedesmal Verringerung ihres Umfangs und zugleich Entbindung von Wärmestoff, wie man bei der Vereinigung der Säuren und der tropfbaren Alkalien, und selbst bei der Vereinigung des Weingeistes und Wassers bemerkt: wenn aber ein tropfbarer Körper einen festen auflöst; so wirken zwei Ursachen so wohl auf Raumänderung als auf den Wärmestoff: der durch die Einwirkung des Auflösungsmittels aus dem festen in den tropfbaren Zustand übergehende Körper leidet eine ähnliche Veränderung, als wenn er durch den Wärmestoff zum Schmelzen gebracht würde, und die entgegengesetzte von derjenigen, durch welche er aus dem tropfbaren Zustande in den festen über-

geht, d. h. er erleidet eine Erweiterung seines Umfangs und eben dadurch verschluckt er eine gewisse Menge von Wärmestoff und macht ihn latent; von der andern Seite aber bringt die Verbindung den entgegengesetzten Erfolg hervor, sie verringert den Umfang und entwickelt Wärme.

Das Resultat hängt daher davon ab, welche von beiden Wirkungen die stärkere ist, so daß eine Säure, indem sie das Eis auflöst, Wärme hervorbringen kann, wenn diejenige Wärme, die von ihrer Verbindung mit einer gleichen Menge Wasser entstehen würde, mehr beträgt, als diejenige, welche das Eis verschlucken muß, um wieder zu Wasser zu werden; allein sie wird den entgegengesetzten Erfolg hervorbringen, wenn das Eis mehr Wärmestoff verschluckt, als bei der Auflösung einer gleichen Menge Wasser entbunden wird. Hieraus folgt, daß das Resultat verschieden ausfallen muß, theils nach dem Concentrationsgrade der Säure, d. h. nach der Menge von Wasser, die sie schon in sich aufgelöst enthält, und die also schon ihre Wirkung hervorgebracht hat, theils nach der Behältnismenge des Eises, auf welche sie wirkt, theils nach dem Grade der Wirksamkeit, welche die Säuren bei gewissen Temperaturen auf die Cohäsionskraft zu äußern vermag. Diese von Wille und besonders von Cavendish beobachteten Erscheinungen sind von den Verfassern der Denkschrift über die Wärme sehr lichtvoll dargestellt worden. „Wenn die „Mischung einer Säure mit einer gegebenen Menge Wasser „Wärme hervorbringt, so wird eben dieselbe Säure, mit „einer gleichen Menge von Eis gemischt, Wärme oder Kälte „hervorbringen, je nachdem die aus ihrer Mischung mit „dem Wasser erzeugte Wärme größer oder geringer, als

„diejenige ist, die zum Schmelzen des Eises erfordert wird;
 „man kann also in dieser Säure gerade einen solchen Grad
 „von Concentration, den wir K nennen wollen, annehmen,
 „daß sie, mit einer unendlich kleinen Menge Eis ge-
 „mischt, weder Kälte noch Wärme hervorbringe. Dies
 „vorausgesetzt, so ist die größte Kälte, welche die Mischung
 „der Säure und des Eises erzeugen kann, diejenige, bei
 „welcher die bis zum Grade K concentrirte Säure nicht
 „vermögend ist, das Eis aufzulösen: man kann diese größt-
 „mögliche Kälte ohne sie hervorzubringen dadurch bestim-
 „men, daß man bei geringeren Kältegraden das Gesetz
 „beobachtet, welches zwischen den Thermometergraden und
 „zwischen den dazu gehörigen Concentrationsgraden statt
 „findet, bei denen die Säure das Eis aufzulösen auf-
 „hört *).“

*) Ohne Zweifel sind die vorgetragenen Grundsätze hinrei-
 chend, die Entstehung von Wärme und Kälte bei der Vermi-
 schung einer Säure mit Eis begreiflich zu machen: aber ich
 zweifle daran, ob wir diese Grundsätze schon in dem Grad der
 Vollständigkeit, der Einfachheit, der Bestimmtheit, der innern
 Klarheit haben, die erforderlich seyn würden, um in jedem
 Fall mathematische Theorien auf sie zu gründen. Ich wage es
 daher auch nicht einen Commentar über diese Stelle von La-
 place (die man in den Mem. der Paris. Acad. von 1780 S.
 392. findet) zu versuchen; sondern begnüge mich bloß zu bemer-
 ken, daß das aufgestellte Raisonnement höchstens nur auf solche
 Säuren passen könne, die nicht selbst durch die Kälte, wie die
 Schwefelsäure, und mehrere vegetabilische Säuren, vielleicht
 auch die Phosphorsäure in den Zustand der Festigkeit übergehen,
 weil bei diesen eine Kraft mitwirkt, auf welche Laplace in
 diesem Raisonnement nicht Rücksicht nimmt.

142. Eben dieselben Erscheinungen bemerkt man bei der Auflösung der Salze im Wasser, oder bei der von ihnen bewirkten Auflösung des Eises.

Man verdankt Lomitzen eine Beobachtung, die den Contrast äußerst bemerkbar macht. Er hat gezeigt *), daß ausgetrocknetes Kali und Natron, die bei ihrer Auflösung in Wasser eine beträchtliche Wärme erzeugen, im Gegentheil eine merkliche Kälte hervorbringen, wenn man sie im krystallischen Zustande in Wasser auflöst, und eine noch viel größere, wenn man sie so auf Eis oder Schnee einwirken läßt.

Diese Alkalien sind in diesem doppelten Zustande, nur darin, in Beziehung auf den Wärmestoff verschieden, daß sie beim Krystallisiren einen Theil davon fahren lassen und eine Verkleinerung ihres Umfangs erleiden; aber sie nehmen diesen Wärmestoff wieder auf, wenn sie sich im Wasser auflösen und ihr Umfang wird wieder eben so sehr vergrößert, als er vorher verkleinert ward; folglich hat die beim Krystallisiren in ihnen zurückgebliebene Menge von Wasser einen eben so großen Verlust von Wärmestoff bei ihnen bewirkt oder veranlaßt, als die sämtliche Wärme betragen würde, die sich, wenn man sie, stark ausgetrocknet, im Wasser aufgelöst hätte, daraus entbunden haben könnte. In der That folgt aus den Beobachtungen von Watson **) und Bauquelin ***), daß bei allen Auflös-

*) Ann. de Chim. Tom. XXII. (Lomitzens Versuche im Original, findet man in Crell's chem. Ann., Jahrgang 1795 St. IV. S. 306. und St. VI. S. 529.)

**) Phil. Trans. 1773.

***) Ann. de Chim. Tom XIII.

sungen der Neutralsalze im Wasser eine Raumverweiterung derselben vorgeht.

Wenn diese Salze Eis auflösen, so ist der Erfolg theils aus dem, den sie bei einer gleichen Menge Wasser hervorgebracht haben würden, und theils aus der Wirkung des Wärmestoffs zusammengesetzt, welcher diese Menge Wasser verschlucken würde, um aus dem festen in den tropfbaren Zustand überzugehen.

Der Grad von Kälte, der aus der gegenseitigen Auflösung der Salze und des Eises entsteht, würde also weit beträchtlicher seyn, als der bei der Schmelzung des Eises vermöge der Säuren hervorgebrachte; da diese mit dem Wasser, wenn sie eine gleiche Menge davon auflösen, Wärme hervorbringen; aber diese Wirkung wird dadurch beschränkt, daß die Cohäsionskraft bei den Salzen viel stärker als bei den Säuren durch die Kälte zunimmt, und ihrer Wirksamkeit, wie man nachher sehen wird, gleichsam Einhalt thut.

Indessen bleibt doch jener Vortheil bei einigen Salzen, und Lomitz hat gezeigt, daß der salzsaure Kalk die schicklichste Substanz zur Erzeugung einer großen Kälte ist, so daß vermittelt der von ihm angegebenen Verhältnismengen desselben Fourcroy und Bauquelin das Ammonium und den Aether *) und PEPYs **) sechs und fünfzig Pfund Quecksilber zum Gefrieren gebraucht haben.]

Die Auflöslichkeit der Salze bei einer niedrigen Temperatur, ist also hauptsächlich der Umstand, wovon ihre verschiedene Wirksamkeit in Hervorbringung von Kälte ab-

*) Ann. de Chim. Tom. XXIX.

**) Bibl. Britan. Mo. 149.

hängt. Dieß wird dadurch bestätigt, daß schwefelsaures Natron mit dem Eise kaum einige Erkaltung hervorbringt, weil es, wie Blagden*) beobachtet hat, so bald das Wasser, worin es aufgelöst ist, ein wenig unter den Gefrierpunkt erkaltet, sich krystallisirt und abscheidet**); wenn man es aber in Salpetersäure auflöst, so bringt es, wofern es nur im krystallischen Zustande ist, eine sehr große Kälte hervor, wie Walker gefunden hat***)) und es kann zu diesem Zweck den Schnee ersetzen: das phosphorsaure Natron und die schwefelsaure Talkerde haben eben dieselbe Eigenschaft.

Die gegenseitige Einwirkung zwischen den Salzen ist so schwach, daß sie ihren respectiven Umfang wenig verändert; sie vermindert indessen ihre Cohäsionskraft und verstärkt dadurch ihre Auflöslichkeit: hieraus folgt, daß diese Mischung die kaltmachende Kraft der Salze vermehren muß, wie auch Blagden und Walker gefunden haben: ist aber ein Salz schon für sich allein sehr auflöslich, so wird seine Wirksamkeit durch Hinzuthun eines andern Salzes nicht merklich erhöht, wie Walker am salzsauren Kalk beobachtet hat.

Die meisten ihres Krystallisationswassers beraubten Salze bringen das Thermometer bei ihrer Auflösung im Wasser zum Steigen; so daß die Wirkung der von der Verbindung herrührenden Verdichtung stärker ist, als die

*) Phil. Trans. 1788.

**) Ebendaselbst 1788.

***)) Nicholson's Journal, Sept. 1801.

Wirkung des Ueberganges aus dem festen in den tropfbaren Zustand: doch ist diese Eigenschaft der ausgetrockneten Salze nicht allgemein; Waller bemerkt, daß das salzsaure Ammonium, obgleich bis zur Trockniß abgedampft, dennoch eine beträchtliche Kälte hervorbringt: wahrscheinlich erleidet diese Verbindung, so wie alle, die sich eben so verhalten, bei ihrer Auflösung in Wasser eine beträchtliche Erweiterung ihres Umfangs.

143. Es giebt andere mit den eben zergliederten ähnliche Erscheinungen, über welche Blagden sehr wichtige Bemerkungen gemacht hat. Dieser geschickte Naturforscher hat gezeigt, daß jedes Salz in dem einfachen Verhältniß seiner im Wasser aufgelösten Menge den Gefrierpunkt des Wassers erniedrigt, und daß die Wirkung, welche es bei dem Eise hervorzubringen im Stande ist, mit dem Temperaturgrade in Verhältniß steht, zu welchem das Wasser worin es enthalten war, ohne zu gefrieren hinabsinken kann; so daß das Eis, welches ein jedes bei einer bestimmten Temperatur zu schmelzen vermag, der Menge von Wasser gleich ist, welche es bei eben dieser Temperatur am Gefrieren hindert.

Er hat beobachtet, daß ein zweites zu einer Salzauflösung hinzugethanes Salz der Gefrierpunkt dieser Auflösung fast um eben so viel erniedrigte, als es durch seine alleinige Wirksamkeit thun würde, und daß eben dasselbe erfolgte, wenn man zu den vorigen noch ein drittes Salz hinzuthat; so daß man nach der Menge der Salze, die durch eine gewisse Menge aufgelöst erhalten werden können, und nach der Temperatur, bei welcher sie dasselbe im flüssigen Zustande erhalten, ohne sich niederzuschlagen, die

Menge Eis, welche sie aufzulösen, und den Kältegrad, welchen sie hervorzubringen vermögen, bestimmen kann.

Er zeigt, daß die Temperatur, bis zu welcher die Salze das Thermometer hinabbringen können, durch diesen Umstand beschränkt wird; so daß, wenn eine große Verhältnißmenge von Salz vorhanden ist, die Wirkung verlängert wird, die Kälte sich bei einem immergleichen Grade erhält, und die Schmelzung des Eises fortdauert, bis es allmählig den sammtlichen Wärmestoff, der ihm zu seiner Umwandlung in Wasser nöthig ist, samt allem dem verschluckt hat, dessen eben dasselbe Salz bedürfte, um sich im Wasser aufzulösen.

144. Bauquelin's Versuche *) werfen ein neues Licht auf die Wirkung der Salzmischungen: er hat gezeigt, daß oft bei der Auflösung des salzsauren Natron in der gesättigten Auflösung eines andern Salzes gar keine Kälte hervorgebracht ward, daß sich im Gegentheil zuweilen Wärmestoff entbindet, und daß dieß letzte allemahl geschieht, wenn ein Theil des vorher aufgelösten Salzes sich niederschlägt. Diese Beobachtungen erklären sich aus der geringen Verdichtung, welche sich in der gegenseitigen Einwirkung der Salze nothwendig ereignen muß, obgleich ihre Auflöslichkeit aus weiter unten zu entwickelnden Gründen dabei vergrößert wird.

In Rücksicht auf den Wärmestoff verringert die von der Verkleinerung des Umfanges herrührende Wirkung diejenige, welche von der Ausdehnung entspringt, die bei der

*) Ann. de Chim. Tom XIII. (Vgl. f. auch Croll's chem. Ann. 1796 B. 2. S. 138). F.

getrennten Auflösung der einzelnen Salze entstehen würde, und wann ein Theil des Salzes abgesetzt wird, so muß man zu jener ersten Menge von Wärmestoff noch allen den hinzurechnen, der sich aus dem Salze entbindet, welches beim Ausscheiden, wie bei einem gewöhnlichen Krystallisiren, Wasser in sich nimmt: wenn aber die Salze auf Eis einwirken, so ist die Vermehrung der Auflöslichkeit das Hervorstechende im Resultat.

Man sieht indessen hieraus, warum Blagdon gefunden hat, daß das Hinzuthun eines Salzes den Gefrierpunkt des Wassers nicht völlig um eben so viel herabbrachte, als es für sich allein hätte thun können; man muß nämlich davon die ganze Wirkung der durch die wechselseitige Einwirkung hervorgebrachten Umfangsverminderung abziehen; auch muß die Schmelzung des Eises durch die Salzmischung um eben diese Menge verringert werden: so stehn alle diese Erscheinungen in Uebereinstimmung.

Dieß gegenseitige Ausgleichen zwischen den durch die Auflösung und den, durch die von der chemischen Einwirkung und von dem Uebergange aus dem festen in den flüssigen Zustande herrührenden Umfangsveränderungen, hervorgebrachten Wirkungen, findet beim Uebergange aus dem tropfbaren Zustande in den ausdehnnsamen nicht Statt, weil die gegenseitige Einwirkung der Gasarten in dem von ihnen einzunehmenden Umfange keine Aenderung macht (109); also lassen sich die bisherigen Bemerkungen nicht auf die Verdampfung anwenden.

145. Bei den meisten eben angeführten Vorgängen erzeugt das Tropfbarwerden eine stärkere Wirkung als die Verbindung: anders verhält es sich, wenn diese mit einer

gewissen Energie geschieht; alsdann verbirgt die Wirksamkeit der Verbindung den vom Tropfbarwerden herrührenden Erfolg und läßt ihn gar nicht sichtbar werden. Die ausgetrockneten Alkalien z. B. bringen, bei ihrer Auflösung in Wasser, Wärme hervor; allein diese Wärme ist weit beträchtlicher, wenn man sie mit einer Säure verbindet, weil diese weit kräftiger als Wasser auf sie einwirkt: dieser Erfolg ändert sich nach dem Concentrationsgrade der Säure ab; wenn sich schon bei ihrer Verbindung mit dem Wasser viel Wärmestoff entbunden hat, so entweicht bei ihrer Verbindung mit Alkali weniger, theils weil wegen ihrer durch das Wasser schon bewirkten Verdichtung diejenige, welche sie beim Verbinden mit dem Alkali erleidet, nur weniger beträgt, und theils weil die vorherige Verdichtung des Wassers zum Theil wieder aufgehoben wird, indem dieses bei der Verbindung der Säure mit dem Alkali seinen vorigen Umfang wieder erhält, wodurch die geringere Wirksamkeit gegen dasselbe ersetzt wird.

146. Wenn die sich bildenden Verbindungen mit einer großen Veränderung in der Constitution*) verbunden sind; so werden die Erscheinungen verwickelter: man wird kein Verhältniß mehr zwischen den Umfangsveränderungen und zwischen den entstehenden Temperaturen gewahr. Wenn man z. B. ein kohlensaures Alkali in einer etwas concentrirten Säure auflöst, so entwickelt sich viel kohlensaures Gas, und dennoch erzeugt sich Wärme: bei der Auflösung des Kupfers durch Salpetersäure wird das Kupfer tropfbar;

*) Man vergl. S. 5 und 6.

bar, es wird eine große Menge Salpetergas entwickelt, und dennoch starke Hitze hervorgebracht: bei der Verpuffung des salpetersauren Kali mit Kohle ist eine Entbindung vieler Wärme mit der Bildung einer großen Menge von Gas verbunden.

Hierbei muß man sich daran erinnern 1) daß die Gasarten durch gleiche Temperaturveränderungen um weit mehr, als die tropfbaren, und also noch viel mehr als die festen Körper an ihrem Umfange zunehmen (112); 2) daß das Streben der ausdehnungsfähigen Flüssigkeiten nach Ausdehnungsfähigkeit auch alsdann, wenn dieselben in einer Verbindung zurückgehalten werden, eine fortwährende wirksame Kraft ist, die sogleich ihre Wirkung zeigt, so bald die ihr entgegenwirkende Kraft hinlänglich geschwächt ist.

So bald sich also eine Gasart bilden kann, weil sie entweder einen geringeren Widerstand als den findet, der sie bisher zurückhielt, oder auch weil sie das Erzeugniß einer sich bildenden Verbindung ist; so muß sie gasförmig entweichen; indessen bedarf sie dazu nur wenigen Wärmestoff, der in dem als tropfbar oder fest zurückbleibenden Körper nur eine geringe Umfangsveränderung hervorzubringen vermögend wäre.

Hieraus sieht man, wie die in dem ersten angeführten Beispiel sich entwickelnde Kohlensäure einen weit größern Umfang als vorher einnehmen, und dennoch nur einen Theil des durch die Verbindung entwickelten Wärmestoffs verschlucken kann.

Indessen ist dieser Erfolg von der Einwirkung einer Säure auf einen kohlenstoffhaltigen Körper nicht allgemein; aber die Ausnahmen dienen dazu, die durch die Ver-

bindung hervergebrachten Wirkungen von denen zu unterscheiden, die von der Bildung der ausdehnnsamen Flüssigkeit herrühren, wie es Lavoisier gethan hat *).

Die Auflösung des kohlensauren Ammoniums, welches verhältnißmäßig viel Kohlensäure enthält, brachte mit der Salpetersäure ein wenig Kälte hervor: wenn man aber dem kohlensauren Ammonium vorher einen Theil Kohlensäure durch Kalk entzog; so erzeugte sich Wärme, und zwar desto mehr, je mehr Kohlensäure durch den Kalk entfernt war.

Im zweiten Beispiele hat vielleicht der mit dem Kupfer sich verbindende Sauerstoff allein den Wärmestoff abgegeben, der zur Bildung des Salpetergas erforderlich war, so daß sich die sämtliche von der Wirkung der Salpetersäure auf das Dryd herrührende Wärme entbinden konnte.

Zur Erklärung des dritten Falls muß man noch bemerken, daß die Umstände, welche den Sauerstoff in den besten Zustand gebracht haben, verändert sind, und man muß ihn nur mit dem vergleichen, was er gewesen seyn würde, wenn er sich im ausdehnnsamen Zustande befunden hätte: man sieht alsdann, daß die Verbindung in der That von einer großen Raumsverminderung begleitet gewesen ist.

147. Indessen dürfte man nicht den Schluß machen, daß die Menge des freiwerdenden Wärmestoffs in immer gleichem Verhältnisse mit dem Umfange stehe, den selbst die im besten oder tropfbaren Zustande bleibenden Verbindun-

*) Mem. de l'Acad. 1777.

gen annehmen; dieser Schluß gilt in aller Strenge nur bei den einzelnen feine Verbindung eingehenden Substanzen: die ungleiche Wirksamkeit der in Verbindung tretenden Bestandtheile gegen den Wärmestoff, die aus ihrer Einwirkung auf einander entspringenden und nach den Temperaturen verschiedenen Veränderungen haben einen beträchtlichen Einfluß auf das Resultat. So behält z. B. der Sauerstoff in der Salpetersäure den größten Theil seines Wärmestoffs an sich und läßt bei andern Verbindungen, bei denen er sich doch weniger verdichtet, weit mehr davon fahren. Doch lehrt uns die Erfahrung, daß jedesmahl Wärmestoff frei wird, (obgleich in keinem bestimmbaren Quantitätsverhältniß), so oft eine Substanz aus einer schwächeren in eine stärkere Verbindung tritt, wenn anders nicht dieser Erfolg durch die Umfangsveränderungen, die allezeit mit den Veränderungen des Aggregatzustandes verbunden sind, versteckt wird; so läßt das Sauerstoffgas bei seiner Verbindung mit dem Salpetergas etwas Wärmestoff fahren, es läßt ebenfalls einen Theil davon entweichen, wenn es sich mit dem Wasser vereinigt, desgleichen indem es sich mit einem Alkali verbindet. Unter allen bis jetzt bekannten Verbindungen scheint man nur bei der überoxygenirten Salzsäure und bei einigen metallischen Dryden eine Ausnahme von dieser Regel vermuthen zu können.

148. Aus allem bisherigen folgt, daß jede Verbindung unmittelbar eine Ausscheidung von Wärmestoff zur Folge hat, daß diese Folge bei schwachen Verbindungen durch Umfangsveränderungen, die vom Uebergange aus dem festen in den tropfbaren oder aus dem tropfbaren in den ausdehn samen Zustand herrühren, versteckt werden kann;

daß aber die Wirkung der Verbindung bei der gehörigen Energie derselben allemahl über die Wirkung der zufälligen Umfangsveränderung das Uebergewicht behauptet, und daß dennoch bei den Verbindungen nicht diejenigen Verhältnisse zwischen den Raumsveränderungen und der Ausscheidung des Wärmestoffs Statt finden, die man bei den einzelnen Substanzen bemerkt; so daß man also in einen Irrthum gerathen würde, wenn man es als allgemeines Grundgesetz aufstellen wollte, daß die Ausdehnung immer mit Erkältung verbunden sei, so wie nicht weniger, wenn man behauptete, die Verbindung bringe jedesmahl Wärme hervor. Diese Wirkungen können einander zuweilen aufheben, oder der Ueberschuß der einen über die andere, erzeugt das Resultat.

149. Die Menge des bei einer Verbindung freiverdenden Wärmestoffs ist eben so unveränderlich, wie diejenige, die durch den Umfang eines einzelnen Körpers bestimmt wird, allein man kann dennoch daraus keinen Schluß auf den jetzt eintretenden Umfang in Vergleich mit dem vorher da gewesenen machen: weil mancherlei andere Umstände, welche theils von der Verwandtschaft der Bestandtheile einer Verbindung, theils von ihrer actuellen Einwirkung auf einander herrühren, die Verhältnismenge, worin er der Verbindung beitrifft und den Grad der Verdichtung bestimmen, den er darin annimmt. Nur mit Rücksicht auf diese nähere Bestimmung der Verhältnisse zwischen Wärmestoff und Umfang eines Körpers muß man die oben (103) aufgestellten Grundsätze auf einzelne Körper und auf die in Verbindung tretenden Substanzen anwenden.

Man hat oft nicht nur diese beiden Arten von Erscheinungen, sondern auch den specifischen Wärmestoff, oder

die Menge von gebundenem Wärmestoff, die ein Körper beim Uebergange von einer bestimmten Temperatur zu einer andern annehmen oder fahren lassen kann, mit dem sämmtlichen gebundenen oder dem absoluten Wärmestoff desselben verwechselt: ich will mich bemühen, die Lage unserer Kenntnisse über diesen Gegenstand zu bestimmen.

Crawford hat die Behauptung als Gesetz aufgestellt, daß die Capacitäten für den Wärmestoff unveränderlich sind, so lange ein Körper in einerlei Aggregatzustande bleibt: hieraus hat er geschlossen, daß die Wärmecapacität eines Körpers seinem absoluten Wärmestoff proportional sei, so daß er durch das eine die Größe des andern zu bestimmen gesucht hat.

150. Die Gasarten und Dämpfe befolgen, wie wir gesehen haben, sämmtlich einerlei Gesetze der Ausdehnung; sie nehmen alle bei einerlei Temperatur eine Menge von Wärmestoff auf, die ihrem durch den Druck bestimmten Umfange proportional ist; also kann man sagen, daß ihre Wärmecapacität und ihr Umfang einander proportional sind: allein man weiß nicht, in wiefern diese Capacitäten unter einander ungleich sind, und welche Quantität Wärmestoff jedes Gas bedarf, um zu gleicher Ausdehnung zu gelangen: man weiß ferner nicht, ob sich diese Capacitäten bei Temperaturerhöhungen ändern, wenn sie auch unter einander in gleichem Verhältnisse bleiben: hat man aber darauf Acht, daß das Sauerstoffgas nur eine sehr geringe Wärmecapacität besitzt, da doch gewisse Verbindungen zeigen, daß es eine große Verhältnismenge von Wärmestoff enthält, so wird man es wahrscheinlich finden, daß die Wärmecapacitäten der Gasarten bei weit von einander entlegenen Tem-

peraturen sehr ungleich sind: in Ansehung der tropfbaren Körper und besonders des Wassers scheinen die Versuche Deluc's und Crawford's zu beweisen, daß sie in dem thermometrischen Zwischenraume zwischen dem Gefrier- und Siedepunkt unveränderlich bleiben; in diesem Zwischenraum scheint die Einwirkung der Massentheilechen auf den Wärmestoff und auf sich selbst unter einander keine hinreichend starke Veränderung zu erleiden, um eine merkbare Wirkung auf die Capacitäten hervorzubringen: oder wenigstens kann man, wenn auch gegen den Gefrierpunkt, und besonders gegen den Siedepunkt hin einige Abweichung eintritt, weil der Uebergang aus einem Zustande in den andern einen Einfluß so wohl auf die Ausdehnung als auch wahrscheinlich auf die Wärmecapacität hat, zur Erklärung der Erscheinungen diese Unveränderlichkeit im specifischen Wärmestoffe annehmen; aber was man bei diesem Theil der thermometrischen Scale beobachtet, läßt sich nicht mehr auf die verschiedenen Temperaturen anwenden, deren die festen Körper fähig sind.

Diese nehmen nicht darum den festen Aggregatzustand an, weil sich ihre Massentheilechen einander berühren, wahrscheinlich sind sie im Verhältniß gegen ihre Durchmesser noch weit von einander entfernt, sondern vielmehr, weil ihre Einwirkung auf den Wärmestoff, vermöge deren sie ihn verdichten, mit ihrer Einwirkung auf einander im Gleichgewicht steht: je näher man ihre Theile zusammenbringt, desto stärker ist die Verwandtschaft, welche ihn zurückhält.

Diese auf den Eigenschaften der Verwandtschaft beruhende Voraussetzung scheint mir in der Wirklichkeit durch

die Beobachtungen bestätigt, die ich über die Anhäufung des Wärmestoffs, wenn er die Cohäsionskraft oder die Kraft des Drucks an Wirksamkeit übertrifft, und über den Unterschied beigebracht habe, den man zwischen der specifischen Wärme des Eises, des Wassers und des Wasserdampfs machen muß, welcher sich unter ungleichem Druck bei der Siedhize gebildet hat, oder welcher höheren Temperaturgraden ausgesetzt wird (120, 121).

Hieraus sollte folgen, daß sich der specifische Wärmestoff fester Körper in dem Maasse vermehrt, in welchem ihr Umfang kleiner wird: allein auf der andern Seite wächst bei andern Temperaturerhöhungen der Umfang in immer größeren Verhältnissen, und der Widerstand der Cohäsionskraft nimmt ab: die Erfahrung hat uns nicht darüber belehrt, ob sich diese Wirkungen einander aufheben, oder ob die eine die andere überwiegt. Ich mache daher den Schluß, daß kein bekanntes Verhältniß zwischen den Wärmecapacitäten fester Körper bei verschiedenen Temperaturen Statt findet, obgleich diese Veränderungen in dem kleinen Zwischenraum der thermometrischen Scale zwischen dem Gefrier- und Siedepunkt geringe genug seyn mögen, um nicht in die Sinne zu fallen. weil die von diesen Graden der Wärme bewirkten Ausdehnungen selbst äußerst unbedeutend sind.

151. Crawford hat die Grundsätze, die er über die Veränderlichkeit der Wärmecapacitäten während des gleichbleibenden Aggregatzustandes der Körper angenommen hat, sehr weit ausgedehnt; er hat von den Abänderungen der Wärmecapacität in einer Verbindung, selbst ohne mögliche Dichtigkeitsveränderungen ihrer Bestandtheile zu beachten, die

Verschluckung oder Entbindung von Wärmestoff, welche vorgegangen seyn sollte, abgeleitet: so hat er die Erscheinungen des Athemholens durch die Wärmecapacität der sich bildenden Kohlenäure im Vergleich mit der Wärmecapacität des Sauerstoffgases erklärt.

Ich will die Ungewisheiten nicht in Anschlag bringen, die aus dem von ihm angewandten Verfahren zur Bestimmung der Wärmecapacität bei den gasartigen und bei den in Verbindungen tretenden Substanzen entspringen.

Die Verfasser der Denkschrift über die Wärme haben untersucht, wie groß die absolute Menge des Wärmestoffs im Wasser seyn müßte, indem sie durch Versuche so wohl die specifische Wärme des Wassers selbst, als auch die specifische Wärme mehrerer Substanzen, womit sie es in Verbindung brachten, und die bei diesen Verbindungen sich entbindende Wärmemenge bestimmten; allein diese Versuche haben sehr abweichende Werthe für den absoluten Wärmestoff des Wassers gegeben und nach ihrem Dafürhalten die Voraussetzung widerlegt, daß der specifische Wärmestoff demselben proportional sey: indessen bemerken sie selbst, daß eine kleine Unrichtigkeit bei Bestimmung des specifischen Wärmestoffs zur Hervorbringung dieser Abweichungen hinreichend seyn würde, weil derselbe im Verhältniß gegen den absoluten nur äußerst wenig betragen kann; aber sie haben einen andern Versuch angestellt, woraus sich eine unstreitige Folgerung ziehen läßt. Sie haben einen Theil salpetersaures Kali mit acht Theilen Wasser gemischt: man weiß, daß bei der Auflösung des salpetersauren Kali eine Erkältung erfolgt, und daß folglich die specifische Wärme der Mischung größer seyn sollte, als die specifische Wärme

der beiden einzelnen Bestandtheile: nun sollte die specifische Wärme der Auflösung, die bloß vom Wasser herrührt, ohne im mindesten diejenige mitzunehmen, welche dem salpetersauren Kali angehört, 0,88889 seyn, wenn man die specifische Wärme des Wassers als 1 annimmt; aber der Versuch gab die specifische Wärme der Auflösung nur 0,81670.

Das salpetersaure Kali, welches in diesem Versuche die specifische Wärme des Wassers verringert hat, enthält indessen über 0,3 Sauerstoff, welcher fast allen Wärmestoff, den er in Gasgestalt enthielt, an sich behalten hat, und nach Crawford hat das Sauerstoffgas fast fünfmahl so viel specifische Wärme als das Wasser. Man könnte leicht mehr ähnliche Betrachtungen beibringen, um zu beweisen, daß man aus der specifischen Wärme der einzelnen Bestandtheile einer Verbindung gar nicht auf die specifische Wärme der Verbindung, noch aus dem specifischen Wärmestoff einer Substanz auf die ganze in ihr enthaltene Menge von Wärmestoff schließen darf, obgleich alle diese Mengen unveränderlich sind, so lange die Umstände einerlei bleiben.

Da die Verhältnismenge des Wärmestoffs nicht nur die Cohäsionskraft abändert, sondern auch durch ungleiche Veränderungen in dem Umfange der Körper eine Kraft ins Spiel bringt, wodurch die chemische Wirksamkeit der verschiedenen Substanzen eine Abänderung erleidet; so wollen wir jetzt die davon herrührenden Eigenthümlichkeiten in Betracht ziehen.

Anmerkungen

zum dritten Abschnitt.

Dritte Anmerkung

(zu S. 99.)

Wedgwood *) macht gegen den Gebrauch des Calorimeters zwei Einwendungen, die desto mehr geprüft zu werden verdienen, da sie ihn abgehalten haben, sich desselben zur Bestimmung der Mengen von Wärmestoff zu bedienen, die durch die Grade seines Thermometers (Pyrometers) angegeben werden, wodurch sonst eine genaue Vergleichung zwischen den Graden dieses Werkzeugs bestimmt, und ihm dadurch selbst ein Vorzug, dessen die Quecksilberthermometer entbehren, verschafft worden wäre.

Der erste Einwurf beruht auf der Eigenschaft des Eises, eine gewisse Menge Wasser an sich zu behalten, welches nach ihm die Resultate unsicher macht: er hat aber nicht darauf geachtet, daß die Verfasser vorgeschrieben haben, das Eis wenn seine Temperatur unter dem Gefrierpunkt ist, zu zerstoßen, es in sehr dünnen Lagen auszubreiten und es so eine Zeitlang an einem Orte zu halten, dessen Temperatur über dem Gefrierpunkt ist. Man muß darauf sehen, sehen sie hinzu, daß das Eis beim Anfange jedes Versuchs mit der ganzen Menge von Wasser schon getränkt ist, die es auf diese Art zurückhalten kann.

Man sieht, daß bei Beobachtung dieser Vorichtsmaaßregel das dem Eise anhängende Wasser keine Unrichtigkeit veranlassen

*) Philos. Trans. 1784.

kann, weil sich das Eis in dieser Hinsicht beim Anfange und beim Ende des Versuchs in einerlei Zustande befindet.

Wedgwood's zweiter Einwurf gründet sich auf die Eigenschaft, welche das so eben geschmolzene Wasser besitzt, bei eben derselben Temperatur wieder zu Eis zu werden: er hat hierüber merkwürdige Versuche angestellt, welche darthun, daß in der That die Berührung mit festen Körpern in dem so eben geschmolzenen Wasser ein neues Gefrieren hervorbringen kann, und daß die festen Körper nach dem Grade dieser Eigenschaft von einander verschieden sind: er erklärt diese Erscheinung besonders aus einer nach seiner Meinung durch die Kälte bewirkten Verdunstung.

Ihre wahre Ursache scheint mir in der Anziehung des festen Körpers zu liegen, vermöge deren er naß geworden wäre, wenn sich das Wasser bei einer vom Gefrierpunkte weiter entfernten Temperatur befunden hätte, die aber bei dem jetzigen Zustande desselben hinreichend wirksam ist, um die dem Wärmestoff noch übrig gebliebene Kraft zur Hervorbringung der Tropfbarkeit zu überwinden. Diese Erscheinung ist daher der Ausscheidung eines in einer Auflösung gehaltenen Salzes vermöge der Berührung mit einem Krystall von demselben Salze, oder selbst mit einem andern Körper, oder auch dem durch Berührung mit Eis bewirkten Gefrieren des Wassers ähnlich (27); allein diese Ursache kann keine merkliche Unrichtigkeit bei den Versuchen mit dem Calorimeter versuchen, und ein sicherer Beweis davon, daß diese Versuche keinesweges den von Wedgwood angenommenen Unsicherheiten ausgesetzt sind, liegt darin, daß einerlei Versuche bei öfterer Wiederholung äußerst wenig von einander abweichende Resultate geliefert haben, so wie sie auch bei den für die genauesten anerkannten physikalischen Versuchen vorkommen.

V i e r t e U n m e r k u n g.

(zu S. 110.)

Die Temperaturveränderungen in der Luft, welche man verdünnt oder verdichtet, und welche nach dem Umfange, den man ihr giebt Wärmestoff fahren läßt oder annimmt, sind auf mancherlei Art erklärt worden, aber stets in der Voraussetzung, daß sie der Angabe des Thermometers gemäß wären: Cullen, der das Sinken des Thermometers bei Verdünnung der Luft durch die Luftpumpe zuerst beobachtet zu haben scheint, schrieb es der durch eine Verdunstung hervorgerufenen Erkaltung zu; aber Saussüre beweiset, daß das Thermometer in einer durch Alkali ausgetrockneten Luft, wenn man sie vermittelst der Luftpumpe verdünnt, eben so stark wie in einer feuchten fällt, daß dabei das Hygrometer auf dem Punkte der höchsten Trockniß bleibt, und daß folglich die Verdunstung nicht die Ursache der hervorgerufenen Kälte seyn kann *). G a m b e r t hatte beobachtet, daß die Erkaltung desto größer werde, je schneller man die Luft verdünne, und hatte sie durch von der Luft mit fortgerissene Feuertheilchen erklärt, die nach und nach durch andere aus dem Recipienten ausströmende wieder ersetzt würden: selbst Saussüre bleibt bei dieser etwas unbestimmten Vorstellungsart.

Indessen muß doch dieser berühmte Naturforscher noch andere Hypothesen annehmen, um andere Thatfachen zu erklären, die aus der von mir angegebenen Ursache natürlich folgen. Mollet hatte behauptet, daß man auch beim Auspumpen der Luft aus dem trockensten Recipienten immer jenen Dunst oder Nebel sich bilden sehe, der nach einigen Augenblicken niederzufallen oder sich zu verdichten scheint; Saussüre zeigt, daß diese Erscheinung nicht erfolgt, wenn man alle nöthigen Vorsichtsmaaßregeln zu einer vollkommenen Austrocknung angewandt hat, so daß die Bildung dieses Nebels einen gewissen

*) Versuche über Hygrometrie S. 233 (aus dem Französischen übersetzt, Leipzig 1784).

Grad von Feuchtigkeit in der Luft oder in irgend einem Theil des Apparats erfordert: er glaubt, daß bei Mollet's Versuchen in den Röhren seiner Pumpe eine verborgene Feuchtigkeit vorhanden war, die sich bei Verdünnung der Luft in Dünste verwandelte und sich mit Gewalt in das Innere des Recipienten drängte.

Er stellt sich vor, daß die Dunstbläschen sich in einiger Entfernung von dem Haare des Hygrometers bilden, welches dadurch nicht afficirt wird und auf den Trocknenpunkt zugeht; allein dieß widerspricht der Beobachtung: denn wenn sich die Luft bis auf den gehörigen Punkt mit Wasser gesättigt befindet, so wird man augenblicklich die Dunstbläschen und die Farben, womit sie spielen, in dem ganzen Umfange des Recipienten gewahr: die Verdünnung nöthigt das im Hygrometerhaar befindliche Wasser zu Dünsten zu werden, und das Hygrometer muß weiter zur Trockniß gehen; ist aber die in Auflösung gehaltene Wassermenge hinlänglich groß, so wird ein Theil davon durch die eintretende Kälte in Dunstbläschen verwandelt, weil in diesem Augenblick die stärkere Wirkung der Kälte die geringere der Verdünnung bei dem Wasserdunste überwiegt; dieser durch die Kälte niedergeschlagene Theil wird, vermittelst der sich ins Gleichgewicht setzenden Temperatur, bald wieder aufgelöst, so daß die Bläschen verschwinden. Wenn man bei einer zusammengepressten Luft mit dem Drucke nachläßt, so erzeugt die durch ihre Verdünnung entstehende Kälte ebenfalls Dunstbläschen. Wenn man aber die Luft zusammenpreßt, so wird man keine Dunstbläschen gewahr, wenn gleich das Hygrometer größere Feuchtigkeit anzeigt, weil alsdann die Temperatur der Luft zu hoch ist, und sich die Feuchtigkeit beim nachfolgenden Sinken der Temperatur an den Wänden absetzen muß.

Pictet *) führt Thatsachen an, wodurch er zu der Voraussetzung bewogen wird, daß das Feuer, vermöge der ihm ei-

*) Essais de Physique p. 145. (Versuch über das Feuer S. 135 bis 138. S. III — 113).

genthümlichen Bewegung, dem Hygrometerhaare Wasser entreißt oder wiedergiebt, je nachdem die Richtung dieser Bewegung ist; er nimmt dem zu Folge von Delue die Benennung einer fortleitenden Flüssigkeit (*fluide déferent*) an, und legt sie dem Feuer bei, welchem er dieses Fortleiten des Dunstes zuschreibt.

Diese Voraussetzung scheint mir mit der Vorstellung, die man sich so wohl von dem mit einer Substanz verbundenen, als von dem strahlenden Wärmestoff machen muß, so wie mit der Vorstellung von der mechanischen Kraft des Feuers, wenn es sich seitwärts fortbewegt *), ganz unvereinbar; so daß sie, selbst wenn die Thatsachen unerklärbar wären, nicht zulässig seyn würde. Diese Thatsachen sind folgende:

Er setzte ein Thermometer und Hygrometer in einen luftleeren aber mit Wasserdünsten angefüllten Ballon bei einer Temperatur von 4° : er brachte den Ballon in ein Nebenzimmer, wo die Temperatur gerade auf dem Gefrierpunkt stand: das auf 95° stehende Hygrometer näherte sich dem Trockenpunkt und zeigte nach Verlauf von 4 Minuten nur noch 91° , das Thermometer war um einen Grad gefallen; das Hygrometer fuhr fort, nach der Trockniß hin zu fallen, und stand nach einigen Minuten nur auf 89; als aber das Thermometer im Ballon nach Verlauf von 20 Minuten auf Null gekommen war, fand er das Hygrometer wieder bis zu 94° gestiegen, und fünf Minuten später stand es auf $97\frac{1}{2}^{\circ}$ **), wo es stehen blieb. Kaum war der Ballon eine Minute in der niedrigeren Temperatur gewesen, so hatte sich ein Thau darin gezeigt. Da er ihn aus der niedrigeren Temperatur in eine höhere brachte, erfolgten eben dieselben Erscheinungen in umgekehrter Ordnung.

*) Wenn der Wärmestoff aufwärts steigt, so unterstützt die mit aufsteigende Luft, oder andere elastische Flüssigkeit, seine mechanische Kraft; nicht aber, wenn er sich seitwärts bewegt, wie größtentheils bei der Erkältung des Ballons in dem folgenden Versuch geschieht. F.

**) Im Original steht durch einen Druckfehler $91\frac{1}{2}$. F.

Während derjenige Theil des Dunstes, der zuerst zu einer niedrigeren Temperatur gelangt, tropfbar wird, muß der in Dunstgestalt zurückbleibende fast einerlei Temperatur behalten, so wie Wasser, worin sich Eis bildet, bei gleicher Temperatur beharrt, weil der versterbende Theil dieselbe durch den aus ihm entweichenden Wärmestoff erhält; das Haar hat sich also anfangs in einem dünneren Dunste aber bei einer gleichen oder wenig veränderten Temperatur befunden, es hat daher nach der Trockniß hin gehen müssen, bis die Temperatur gefallen ist, und sich mit den umgebenden Körpern ins Gleichgewicht gesetzt hat; alsdann ist das Haar zu dem hygrometrischen Stande gekommen, welches der Feuchtigkeit und Temperatur gemäß war: beim entgegengesetzten Fall hat die Verdunstung einen ähnlichen Einfluß auf die Temperatur und dadurch auf den Stand des Hygrometers gehabt.

Diese Erklärung wird dadurch bestätigt, daß das Thermometer eben denselben Gang genommen hat, und wahrscheinlich hat es wegen des strahlenden Wärmestoffs, den es von dem Ballon hat aufnehmen oder an ihn abgeben können, die jedesmahlige Temperatur nicht genau angezeigt.

F ü n f t e A n m e r k u n g.

(zu S. 110.)

Es folgt hier in der Urschrift eine Anmerkung von Laplace, deren Inhalt durch eine spätere Anmerkung eben dieses berühmten Mathematikers wieder zurückgenommen wird. Sie sind daher beide für den deutschen Leser entbehrlich. Ich habe sie deswegen nebst einigen Stellen in Berthollets Text, die sich allein auf diese Anmerkungen beziehen, mit Vorwissen des Verfassers in der Untersuchung ganz weggelassen.

Statt dieser Anmerkung mag hier eine kurze Beschreibung des seit kurzem bekannt gewordenen Molleschen Versuchs stehen, der sich sehr gut an Berthollets Grundsätze anschließt. Mol-

let, Professor der Physik zu Lyon, hat gefunden, daß man brennbare Körper, besonders Feuerschwamm bloß durch eine starke und schnelle Zusammenpressung der Luft entzünden kann. Die dazu nöthige Geräthschaft ist sehr einfach. Auf die Compressionspumpe einer Windbüchse schraubt man statt der Kugel, in welcher gewöhnlich die Luft zusammengepreßt wird, eine andere auf, die so klein ist, daß ihr innerer Raum etwa nur den zwölften Theil von dem Raum der Pumpe ausmacht, die aber von hinlänglicher Stärke seyn muß, um einem sehr starken Druck von innen widerstehen zu können. In diese legt man den anzuzündenden Körper, so entzündet sich derselbe gemeiniglich auf den ersten heftigen Stoß, durch den man die Luft des ganzen Cylinders in die Kugel preßt. So auffallend diese Erscheinung beim ersten Blick ist, so genau schließt sie sich an Berthollets Grundsätze an. Es vereinigen sich hier nämlich drei Umstände zur Hervorbringung der Wirkung: 1. in einer Luft, die durch einen plötzlichen Stoß zwölf mal verdichtet ist, muß eine sehr bedeutende Erhöhung der Temperatur entstehen; 2. der elastische Feuerschwamm selbst leidet eine plötzliche Zusammenpressung, durch welche in allen seinen Fasern Wärmestoff frei wird; 3. der zwölf mal verdichtete Sauerstoff der atmosphärischen Luft, wirkt mit einem zwölfmal größern chemischen Moment (oder chemischen Masse). Es ist begreiflich, daß die Vereinigung dieser drei Ursachen eine wirkliche Entzündung bewirken kann. Man vergleiche Gilberts Annalen B. XVIII. S. 240 ff.).

F.

S e c h s t e A n m e r k u n g.

(zu S. III.).

Der Graf v. Rumford hat einen merkwürdigen Versuch über die Hervorbringung der Wärme durch Reibung angestellt *);

*) Essais Vol. II. (man sehe Scherers allg. Journ. der Chemie B. 1. S. 9 — 37).

er hat einen stumpfen Bohrer in einem 113,13 englische Pfund schweren Cylinder von Kanonenmetall, in sehr schnelle drehende Bewegung gebracht und beobachtet, daß der Bohrer innerhalb zwei Stunden vermöge eines Drucks, der auf 10000 Pfund zu schätzen war, 4145 Gran des Metalls zu Pulver verkleinert, und daß sich dabei eine Menge Wärme entbunden hatte, wodurch 26,58 Pfund Wasser vom Gefrierpunkt bis auf den Siedepunkt hätten erhitzt werden können: er fand keinen Unterschied in der specifischen Wärme zwischen den Metallspähnen und zwischen dem ungepulverten feiner Reibung ausgesetzten Metall *), und er schließt daraus, daß die Wärme bloß von der hervorgebrachten Bewegung, nicht aber von dem Wärmestoff, so wie ihn die meisten Chemiker sich vorstellen, hergerührt habe.

Ich will hierbei bloß untersuchen, ob das Resultat dieses Versuchs es nothwendig macht, der Theorie des Wärmestoffs, nach welcher er als eine mit andern Körpern in Verbindung tretende Substanz angesehen wird, zu entsagen, oder ob man nicht durch Anwendung der aus der Vergleichung seiner übrigen Wirkungen abgeleiteten Geseze diese Erscheinung ganz befriedigend erklären könne.

Wenn man die Entbindung des Wärmestoffs als die Wirkung der durch das Zusammendrücken hervorgebrachten Raumsverminderung ansieht; so haben keinesweges die Metallspähne allein zu dieser Entbindung beitragen dürfen, sondern vielmehr die sämtlichen Theile des metallenen Cylinders, obgleich in sehr ungleichem Maaße wegen des gewaltsamen Strebens der am stärksten zusammengedrückten Theile, die sich in der höchsten Temperatur befanden, ohne sich dieser Temperatur gemäß ausdehnen zu können, gegen die weniger erhitzten und weniger gepreßten Theile, so daß das Metall im Verhältniß gegen sei-

*) Der Graf v. Rumford fand die specifische Wärme des Metalls, durch die Methode der Mischungen 0,1100. Man sehe Scherer's Journal a. a. O. P. II. Anm.

nen natürlichen Umfang eine von dem Punkte des stärksten Zusammenpressens bis zur Oberfläche stets abnehmende Verdichtung erlitt: wir wollen diese Wirkung in dem ganzen Cylinder als gleichförmig annehmen.

Es hat sich durch die Verringerung des Umfangs eben so viele Wärme entbinden müssen, als dazu gehört hätte, eine eben so große Vermehrung desselben hervorzubringen, vorausgesetzt, daß sich die specifische Wärme des Metalls auf diesem Zwischenraum der Thermometerscale nicht ändert, und daß die Ausdehnungen gleichförmig sind; diese Voraussetzung aber kann für nabeliegende Temperaturen und Ausdehnungsgrade nicht weit von der Wahrheit entfernt seyn. Die ganze entbundene Wärme würde dem Cylinder etwa 170 Grade nach Reaumur gegeben haben *): wenn nun die Ausdehnung des Metalls durch die Wärme mit der am Eisen untersuchten übereinkommt, wo sie $\frac{1}{75000}$ für jeden Thermometergrad beträgt; so würden 170 Grade eine Ausdehnung von $\frac{17}{7500}$ nach allen drei Richtungen hervorgebracht haben, und wenn man die Verringerung des Raums, welche durch das Zusammendrücken hervorgebracht wird, eben so groß annimmt; so hat es eben denselben Grad von Wärme erzeugen müssen.

Nun bringen der Stoß, die Wirkung eines Balanciers, die Zusammendrückung beim Drahtziehen, eine zuweilen beträchtliche Veränderung im specifischen Gewichte der Metalle hervor: es scheint z. B. im Platin und im Eisen beim Schmieden um mehr als ein Zwanzigtheil zuzunehmen.

*) Die ganze entbundene Wärme hätte 2658 Pfund Wasser von 0° bis 80° R. erhitzen können; folglich würde eben diese Wärme 113,13 Pfund Wasser auf 18,796° R. habe erhitzen können. Da nun die spec. Wärme des Metalls 0,1100 war, (Ann. C. 257.) so würde eben diese Wärme 113,13 Pfund des Metalls auf 170,87° R. erhitzt haben. (Die Zahlen welche im Text vorkommen, sind durchgehends nach den Angaben in Scherer's Journal berichtigt, da sie im Original durch Druckfehler sehr entstellt sind.) F.

Man sieht also, daß der Versuch des Grafen v. Rumford noch gar nicht über die Grenzen einer auf eine bekannte und unstreitige Eigenschaft gegründeten Erklärung hinausgeht.

Es ist leicht, bei den Erscheinungen des Wärmestoffs auffallende Zusammenstellungen zu machen: und wenn man jemanden, der in chemischen Speculationen wenig geübt ist, sagter: der Cylinder des Grafen v. Rumford habe innerhalb zwei Stunden eines heftigen Reibens so viel Wärme abgegeben, als 15 Kilogrammen *) Eis verschluckt haben würden, um ohne Veränderung der Temperatur zu Wasser zu werden, oder als zwei Hectogrammen Sauerstoffgas **) abgeben, um sich mit Phosphor zu verbinden, so weiß ich nicht, welches von beiden ihm am meisten auffallen würde.

Die geringen Veränderungen, welche sich in der Menge des gebundenen Wärmestoffs ereignen können, haben auf die Wärmecapacität für eine nicht bedeutende Strecke der Thermometerscale einen so schwachen Einfluß, daß sich derselbe durchaus gar nicht angeben läßt, und noch sind uns nicht hinlängliche Bestimmungsstücke dazu bekannt, daß wir die in dieser Rücksicht vorgehenden Veränderungen bei einem festen Körper nach dem Zustande der Verdichtung, werein man ihn durch eine mechanische Kraft gesetzt hat, und bei weit entfernten Temperaturen, angeben könnten.

Außerdem hat Rumford die gebildeten Metallspähne bei dem Versuche, wodurch er ihre specifische Wärme untersuchen wollte, bis zur Temperatur des kochenden Wassers erhitzt; aber dieses sehr elastische Metall hat nothwendig, so bald es wieder in Freiheit kam, und besonders bei jener Erhitzung, den Grad von Ausdehnung und die Verhältnismenge von Wärme-

*) 15 Kilogramme sind 31 Pfund 7 Unzen, deutsches Med. Gew., das Pfund zu 16 Unzen gerechnet. F.

**) Zwei Hectogrammen sind 6,711 Unzen deutsches Med. Gew. F.

stoff, die ihm bei einer bestimmten Temperatur zukommt, wieder annehmen, und dadurch die Wirkung des vorher erlittenen Zusammendrucks wieder unmerklich machen müssen, wie man sieht, daß ein federartig gehämmertes Metall seine vorigen Eigenschaften beim Ausglühen wieder annimmt.

S i e b e n t e A n m e r k u n g.

(zu S. 113).

„Watt hat sich durch einen Versuch davon überzeugt“
 sagt Delüc *), „daß das Wasser verhältnißmäßig mehr Wärme
 „beim Verdunsten, als beim gewöhnlichen Sieden, verliert.
 „Dieser Versuch, den er vor sechs bis sieben Jahren gefälligst
 „in meinem Beiseyn wiederholt hat, ward in einem Gefäß von
 „Eisenblech, gegen acht Zoll im Durchmesser, angestellt, worin
 „sich Wasser von einer höheren Temperatur als die Luft
 „umher, im Freien der Verdunstung ausgesetzt befand: dieß Ge-
 „fäß enthielt ein Thermometer, welches bei einem gelinden Um-
 „rühren des Wassers dessen Wärmeverlust anzeigte, zugleich
 „ward der Gewichtsverlust durch eine Waage, woran das Ge-
 „fäß hing, angegeben. Ein anderes gleiches Gefäß mit einer
 „gleichen Menge Wasser von eben derselben Temperatur stand
 „nicht weit davon, war aber mit geöltem Papier bedeckt, um
 „die Verdunstung zu hindern. Nach Beendigung des Versuchs
 „zog man den Wärmeverlust in diesem Gefäß von demjenigen
 „ab, der sich in dem andern zeigte, wo das Wasser verdunstete,
 „und aus Vergleichung dieses Ueberschusses mit dem Gewichts-
 „verlust ergab sich, daß das verdunstete Wasser für sich allein
 „betrachtet, diesem Gefäß eine verhältnißmäßig größere Menge
 „von Feuer entzogen hatte, als die Dämpfe des siedenden Was-
 „ser enthielten.“

*) Ann. de Chim. Tom VIII. p. 79. (Gren's Journal der
 physik B. VI. S. 125. f.). F.

Nach den von mir auseinandergesetzten Grundsätzen muß das Wasser, welches bei der Verdunstung durch seine Verbindung mit der Luft den ausdehnbaren Zustand annimmt, im Verhältniß theils mit seinem neuen Umfange, und theils mit der Temperatur, von welcher seine Spannung abhängt, Wärmestoff an sich nehmen: nun muß der Wasserdampf der sich unter dem Druck der Atmosphäre und bei einer Temperatur von 10 Grad bildet, in beiden Rücksichten an gebundenen Wärmestoff demjenigen überlegen seyn, der unter gleichem Druck und bei einer niedrigeren Temperatur von der Luft aufgelöst gehalten wird.

Watt scheint aus jenem Versuche geschlossen zu haben, daß der Wasserdampf desto weniger specifischen Wärmestoff enthalte, je stärker der Druck ist, unter dem er sich gebildet hat.

Hat aber nicht irgend ein Umstand über das wahre Resultat bei jenem Versuche einen Irrthum veranlaßt? In dem offenstehenden Gefäß, dessen Wasser wärmer als die umgebende Luft war, brachte derjenige Theil der tropfbaren Flüssigkeit, der bei seiner Verbindung mit der Luft den ausdehnbaren Zustand annahm, eine größere specifische Leichtigkeit der Luft hervor, als wenn sie auf gleichen Grad erwärmt gewesen wäre, ohne sich mit dem Wasser zu verbinden; es hat also über dem offenen Gefäß ein schnellerer Luftstrom als über dem andern entstehen müssen, nothwendig hat sich also durch jenes eine viel größere Menge von Luft erwärmt und zu seiner Abkühlung beigetragen.

Acht e Anmerkung.

(zu S. 114).

Desluc behauptet *), die Umfangsveränderungen stimmen beim Quecksilber genauer als bei irgend einer andern tropfbaren

*) Untersuchungen über die Atmosphäre, Theil II.

Flüssigkeit mit den Veränderungen der Wärme überein, selbst bei sehr niedrigen Temperaturen: zum Beweise für diese Meinung nimmt er an: 1) daß sich das Quecksilber beim Gefrieren nicht zusammenziehe; 2) daß sich der Weingeist beim Gefrieren ausdehne, und daß diese Ausdehnung auf seinen Gang bei niedrigen Temperaturen, wie auf den Gang des Wassers in der Nähe des Gefrierpunkts, Einfluß habe; allein Cavendish hat gezeigt, daß das Quecksilber sich so stark zusammenzieht, wie es durch eine Temperatur-Erhöhung von 404° Fahrenheit ausgedehnt werden würde, ja nach einem Versuche Braun's scheint dieses Zusammenziehen so gar mehr als die Wirkung von 500 Graden betragen zu haben, in welchem Fall es $\frac{1}{3}$ seines Umfangs machen würde. Man hat durch die höchste künstliche Kälte den Alkohol bisher noch nicht zum Gefrieren gebracht. Außerdem hat man keinen Grund zu glauben, daß er beim Gefrieren eine Umfangsvermehrung zeigen würde. Man muß sogar nach der Analogie vermuthen, daß er sich dabei zusammenziehen würde, weil die Oele, nach Deluc's Beobachtung, dieß thun, und weil sich, nach Cavendish's Beobachtung, die Salpetersäure und Schwefelsäure eben so verhalten; so daß das Zusammenziehen, als eine Folge von der vergrößerten wechselseitigen Einwirkung der Massentheilchen die allgemeinere Erscheinung, und die Ausdehnung des mit Wasser gemischten Alkohols beim Gefrieren nur dem letzten beizumessen zu seyn scheint.

Es giebt keinen Grund daran zu zweifeln, daß die Zusammenziehung, die ein tropfbarer Körper beim Uebergange zur Festigkeit leidet, nicht schon bei den der Gesehung vorhergehenden Temperaturgraden einigen Einfluß äußert, so wie die von der Krystallisation herrührende, oder auch die durch die Wärme hervorgebrachte Ausdehnung schon vorher den entgegengesetzten Einfluß zeigt; denn Deluc hat bewiesen, daß die Ausdehnungen tropfbarer Flüssigkeiten durch gleiche Erhöhung des Wärmegrades desto beträchtlicher werden, je mehr sie sich der Verdampfung nähern.

Es finden daher bei allen tropfbaren Flüssigkeiten zwei Ursachen Statt, weshalb ihre Ausdehnung oder Verdichtung kein genaues Maaß für die Temperaturveränderungen seyn kann, die eine liegt in ihrer verhältnißmäßig größeren Ausdehnung, wenn sie sich dem Dampfszustande nähern; die zweite in der Ausdehnung oder Verdichtung, zu welcher sie sich bei der Annäherung zum Gefrierpunkte neigen: und die Wirkungen dieser beiden Ursachen sind bei jeder Flüssigkeit verschieden und verwickelt, je nachdem der Zwischenraum zwischen diesen beiden Punkten beträchtlich ist.

Das Quecksilber muß bei höheren Temperaturen einen regelmäßigeren Gang halten, als Alkohol und Oele, die sich in dieser Rücksicht nach ihrer Flüchtigkeit von einander unterscheiden. Bei den unteren Graden hingegen muß der Weingeist die Unterschiede der Temperatur genauer angeben, und es scheint mir, daß man die Ungleichheit in den Angaben des Quecksilber- und des Weingeist- Thermometers nicht durchaus als eine den Letzten allein anhängende Unregelmäßigkeit ansehen darf; denn Deluc hat beobachtet, daß ein Weingeistthermometer auf $70^{\circ}/7$ stand, als das Quecksilberthermometer 10° zeigte, und als Blagdeen zwei Weingeistthermometer nebst einem Quecksilberthermometer in eine erkältende Mischung setzte, so zeigte eins von jenen 29, das andere 30, indem das Quecksilber auf 40° Fahrenheit stand *), obgleich alle drei beim Frostopunkt übereinstimmen.

N e u n t e A n m e r k u n g.

(zu S. 134).

Man ist dadurch, daß sich der Wärmestoff am gewöhnlichsten unter der Gestalt des Lichts aus dieser Art von Verbindung entwickelt, die man wegen dieses Umstandes Entzündung oder

*) History of the congel. of quiet. silver. Phil. Trans. 1783.

Verbrennung nennt, zu der Ansicht verleitet worden, jede Entzündung des Lichts als die Wirkung einer Verbrennung oder einer Verbindung, wobei der Sauerstoff verdichtet werde, zu betrachten, und daher in allen Verbindungen, wobei sich Licht, ohne Theilnahme des Sauerstoffs entwickelt, einen Widerspruch gegen die angenommene Theorie der Verbrennung zu finden. Besonders hat man diesen Vortheil in den von den holländischen Chemikern, deren Vereinerung für die Chemie so wichtige Arbeiten erzeugt hat, bekannt gemachten Versuchen über eine Feuererzeugung zu finden geglaubt, bei welcher sich eine Entzündung zeigt, obgleich keine Verdichtung des Sauerstoffs *), sondern nur eine Verbindung des Schwefels mit den Metallen, dabei vorgeht.

Schon Scheele hatte die von den holländischen Chemikern untersuchte Erscheinung bemerkt: „Man sieht,“ sagt er **), „daß sich fast bei allen Verbindungen, welche die dazu fähigen Metalle im Feuer mit dem Schwefel bilden, das Gemisch augenblicklich entzündet. Eben dieselbe Wirkung erfolgt, wenn die Mischungen in verschlossenen Gefäßen vorgehen. Ich mischte drei Unzen Eisenfeile mit anderthalb Unzen fein gepulvertem Schwefel und brachte sie in eine kleine Retorte, die zu drei Viertheilen davon angefüllt ward: ich brachte an ihrem Halse eine feuchte luftleere Blase an, und erbißte die Retorte allmählig auf glühenden Kohlen. Da der Boden der Retorte roth zu glühen anfang, brannte die Masse an ihrem ganzen Rande mit einem schönen sich immer weiter ausbreitenden purpurrothen Lichte, bis auch die Mitte zum Rothglühen kam; alsdann wurde der Rand dunkler und das Purpur-

*) Experiences sur l'inflammation du mélange de soufre avec différents métaux. Journal des Mines, No. II. (Crells Annalen 1793. B. 2. S. 383).

**) Scheele physische und chemische Werke, herausg. von Hermh. Rüd. B. 1. S. 186.

„licht in der Mitte verschwand sogleich. . . . Ich destillirte
„Schwefel mit Bleifeilspähnen, und erhielt dasselbe dunkelrothe
„Licht.“

Die holländischen Chemiker, welche ähnliche Versuche an-
stellten, haben beobachtet, daß das Kupfer unter allen Metallen
am stärksten diese Erscheinungen hervorbrachte, daß die schäd-
lichste Verhältnismenge 40 Gran Metall auf 15 Gran Schwefel
war, daß mehr oder weniger Schwefel die Wirkung schwächte;
daß nach dem Kupfer, Eisen, Blei, Zinn und zuletzt Zink folg-
ten, daß aber Spießglanz und Wismuth diese Eigenschaft nicht
besitzen.

Ich habe den Versuch mit dem Kupfer und selbst mit viel
beträchtlicheren Mengen wiederholt und habe beobachtet, daß
die Entwicklung des Purpurlichtes mit einer großen Wärme
begleitet war, die plötzlich erzeugt, das gläserne Gefäß, worin
die Mischung befindlich war, sprengte, daß ferner diese Wir-
kung sehr vorübergehend war und nur so lange währte, daß
Schwefel und Metall sich unterdessen verbinden konnten.

Mit dem Zink konnte ich diese Feuererscheinung nicht her-
vorbringen, sondern der Schwefel verflüchtigte sich gänzlich,
auch geht der Schwefel, in der That mit dem Zink keine Ver-
bindung ein; weshalb ich muthmaße, daß die holländischen Che-
miker die wirkliche Verbrennung des Zinks mit der feurigen
Erscheinung, wovon hier die Rede ist, verwechselt haben; denn
sie haben zugleich den Blasebalg stark dabei gebrauchen müssen,
und die Flamme ist alsdann lebhaft, hell und weiß gewesen,
wie sie beim Verbrennen des Zinks zu seyn pflegt.

Diese Versuche sind zu Turin wiederholt worden *), wo
man bemerkt hat, daß bei gelindem Feuer gebildetes geschwefel-
tes Eisen, in eine hinlängliche Hitze gebracht, um die Mischung
zu einer einzigen Masse zu schmelzen, nach dem Abbrennen viel
fester ausfiel, als vorher.

*) Mém. de l'Acad. de Turin, Tom VI.

Die Urheber dieser Versuche haben gefunden, daß man mit Dryden und Schwefel ohne Lichtentwicklung schwefelichte Säure, mit Metallen hingegen den Lichtschein ohne Säureerzeugung erhielt: sie schließen hieraus, daß diese Thatsachen, „die Lehre „Stahl's zu bestätigen und wenigstens zum Theil die Lehre „der pneumatischen Chemiker über die regulinischen Metalle aufzuheben scheinen.“

Nach meinem Dafürhalten sollte man zur Bestreitung der sogenannten pneumatischen Lehre nicht solche Thatsachen auswählen, die sich aus den Grundsätzen derselben vollkommen erklären lassen. Die Dryde können mit dem Schwefel eine Säure bilden, weil sie Sauerstoff an ihn abtreten können, und sie geben während ihres Verbindens mit demselben kein Licht, weil die sich entbindende flüchtige Säure den Wärmestoff in ihre Verbindung aufnimmt.

Z e h n t e A n m e r k u n g.

(zu S. 134.).

Mehrere Körper werden unter verschiedenen Umständen leuchtend: die Ursachen dieser Erscheinung lassen sich, wie es mir scheint, auf folgende zurückbringen.

Ein Körper wird entweder dadurch leuchtend, daß seine Temperatur sich erhöht, oder dadurch, daß er eine Verbrennung, d. h. eine Verbindung mit dem Sauerstoff, erleidet, oder dadurch, daß er, den Sonnenstrahlen ausgesetzt, eine gewisse Menge davon verschluckt, die nur eine schwache Verbindung mit ihm eingeht und ihren ausdehnnsamen Zustand beibehält, so wie die Luft an einigen Körpern zurückgehalten wird und dabei ihren ausdehnnsamen Zustand nur zum Theil verliert.

Das durch Reiben erzeugte Licht kann entwedet von der durch das Zusammendrücken und durch die größere Annäherung der davon getroffenen Massentheilchen erhöhten Temperatur,

oder von der Verbrennung herrühren: auch können beide Ursachen vereint wirken. Thomas Wedgwood hat bewiesen, daß die besten Körper leuchtend wurden, wenn sie zu einer gewissen Temperatur, die bei allen ziemlich dieselbe zu seyn scheint, gelangen *): so bald also der Druck in einigen Massentheilen eine hinlänglich starke Annäherung hervorbringen kann, um ihre Temperatur bis auf den gehörigen Punkt zu erhöhen, müssen sie als leuchtend erscheinen, obgleich dieser Temperatur-Unterschied nur einen geringen Einfluß auf das Thermometer und auf die umgebenden Körper äußern kann.

Eben dieser Chemiker hat eine merkwürdige Beobachtung über diese Erscheinung gemacht, daß nämlich ein Körper eben so wohl leuchtend wird, wenn seine Wärme von einer Substanz herrührt, welche diese Erscheinung nicht besitzt, z. B. von einem Gas, als wenn sie ihm von einem leuchtenden Körper mitgetheilt ist, wodurch die wesentliche Einerleiheit des Lichts und des Wärmestoffes bestätigt wird.

Dasjenige Licht, welches von der Temperaturerhöhung der Körper herrührt, entsteht eben so gut, wenn sie sich in kohlensaurem oder in Stickgas, als wenn sie sich in Sauerstoffgas befinden; dagegen findet das von der Verbrennung herrührende nur in so fern Statt, als Sauerstoff zu dessen Erzeugung vorhanden ist.

Zu dieser zweiten Art gehört die leuchtende Eigenschaft mehrerer Substanzen, die man unter dem Namen von Phosphoren zusammengeworfen hat; dahin gehören der Cantonsche Phosphor, der Bologneser Stein, einige salpetrichsaure Verbindungen etc.

Man verstärkt das Leuchten dieser Substanzen durch Erhöhung ihrer Temperatur; aber man beschleunigt dadurch auch ihre Zerstörung.

*) Philos. Trans. 1792. pag. 270.

Hulme hat neulich merkwürdige Versuche über ein Licht dieser Art bekannt gemacht, welches einige Fische und einige andere Substanzen von selbst ausströmen *).

Die Fische, mit welchen er vorzüglich seine Versuche angestellt hat, sind Macrelen und Heringe.

Das daraus ausfließende Licht geht vor der Fäulniß vorher, durch welche es zerstört wird: es wird auf gleiche Weise durch die bloß gelegten innern Theile und durch die Oberfläche hervorgebracht: es fixirt sich in einer aus der Oberfläche ausschwichenden Flüssigkeit, und läßt sich von derselben mit einem Metallblättchen, oder einer Klinge abnehmen.

Diese Materie theilt einigen tropfbaren Flüssigkeiten ihre leuchtende Eigenschaft mit, anderen nicht: das reine, so wie auch das mit Kohlensäure oder andern Säuren, mit Alkali, Kalk, schwefelhaltigem Wasserstoffgas u. s. f. geschwängerte Wasser wird davon nicht leuchtend; der entgegengesetzte Erfolg tritt ein, wenn das Wasser die meisten Neutralsalze in sich aufgelöst hält; nur muß die Verhältnismenge der Salze nicht zu groß seyn, doch erlangt auch alsdann die Flüssigkeit jene Eigenschaft durch Zusatz der gehörigen Menge von Wasser: Bewegung erhöht die Wirkung. Besonders wird die Oberfläche leuchtend; dies Licht währt einige Tage, nachher verlöscht es.

Nach den von mir selbst beobachteten Erscheinungen dieser Art möchte ich glauben, daß sie von phosphorhaltigem Wasserstoffgas herrühren können, doch müssen genaue Versuche erst über die Ursache dieser Eigenschaft entscheiden.

Hulme hat ferner bemerkt, daß ein Johannismwürmchen in einer sehr niedrigen Temperatur zu leuchten aufhörte, und nach dem Uebergange in eine höhere Temperatur wieder ansang: daß altes Holz und andere leuchtende Körper ebenfalls in dieser

*) Philos. Trans. 1800. Scherer's allg. Journ. der Chem. B. VIII. S. 422-453.

Rücksicht unter dem Einfluß der Temperatur stehen; daß eine der Siedhize des Wassers nahe kommende Wärme nicht weniger die Eigenschaft des Leuchtens aufhebt: und daß die Johanniswürmchen nach ihrem Tode noch leuchten, woraus sich ergibt, daß sie das Vermögen dazu nicht durch das Athmen erhalten: auf das Thermometer haben alle diese leuchtenden Körper keinen Einfluß, ohne Zweifel deshalb, weil sich der Wärmestoff unter der Form des Lichts entwickelt.

Endlich werden gewisse Körper leuchtend, wenn man sie einem starken Licht ausgesetzt hat; sie scheinen, auch bei häufiger Wiederholung dieser Erscheinung keine Aenderung in ihrer Zusammensetzung dadurch zu erleiden. Bei diesen nehme ich eine schwache Verbindung mit dem Lichte an, ohne daß es gänzlich seinen ausdehnnsamen Zustand eingebüßt hat; doch gründet sich diese Erklärung bloß auf eine Analogie, und diese Ursache des Leuchtens ist weit dunkler und ungewisser, als die vorher angeführten.

Ich habe gesagt, die Gegenwart des Sauerstoffs wäre zur Entwicklung desjenigen Lichts nöthwendig, welches von einer Verbindung herrühre; indessen muß man diese Ursache nicht für die einzige ansehen, wie ich in der vorigen Anmerkung erklärt habe.

F i f f t e A n m e r k u n g.

(s. S. 135).

Es schien mir wichtig, den Unterschied zwischen der Wirksamkeit der Elektricität und des Wärmestoffs, nebst der Ursache zu bestimmen, wodurch ihre Wirkungen oft einander ähnlich werden; und das um so mehr, da mich in den Vorlesungen der Normalschulen diese Gleichheit der Wirkungen zu der Meinung verleitet hat, die elektrische Flüssigkeit für den Wärmestoff selbst anzusehen; ich bat deswegen den Bürger Charles um die Erlaubniß, mich seines großen Apparats zu einigen

Versuchen, die ich in dieser Hinsicht für zweckmäßig hielt, bedienen zu dürfen. Er hat mit jener Gefälligkeit, die seine Collegen jedesmal bei ihm zu finden gewiß sind, selbst die Mühe übernommen, sie anzustellen: ich will hier das Resultat derselben darlegen, so wie es mir Gay-Lassac, der an diesen Versuchen thätigen Antheil nahm, mitgetheilt hat.

Ein Platindrath wurde durch einen hinlänglich starken Schlag zuerst größtentheils geschmolzt oder zerstreuet, und nachdem man die Stärke der dazu nöthigen Schläge ausfindig gemacht hatte, wandte man sie um etwas wenig schwächer an, und berührte nach jedem Schlage den Drath, um seine Temperatur zu erforschen; man empfand eine Wärme, die nach einigen Minuten sich verlor, und die man höchstens der Siedhize des Wassers gleich schätzte. Wenn die Electricität vermöge der von ihr hervorgebrachten Hize die Metalle schmelzte und sie verbrennte, so hätte der Platindrath nach einem Schlage der beinahe stark genug war, um ihn zu schmelzen oder als Staub zu zerstreuen, auch dem Temperaturgrade seines Schmelzens nahe kommen müssen; dieser aber, der höchste, den man hervorzubringen vermag, beträgt, nach der mehr oder minder genauen Schätzung Wedgwood's, 32277 Grad Fahrenheit (14331 Grad Reaumur).

Ist der Schlag stark genug, um den Zusammenhang der Theile des Platins zu zerstören, so beginnt seine Wirkung durch Entfernung einiger Theile von der Oberfläche, die wie ein Rauch davon verfliegen: ist er stark genug, um eine Verbrennung hervorzubringen, so erscheint der übrige Theil des Draths in Fasern zerrissen.

Ein mit Dinte geschwärztes Thermoscop zeigte, in den Strom eines starken elektrischen Funken gestellt, nur eine Ausdehnung, die etwa einen Grad des reaumürschen Thermometers betrug, und diese geringe Wirkung konnte von der Oxydation des Eisens in der Dinte herrühren: dem Strome zur Seite gestellt, zeigte es gar keine Ausdehnung, ob sich gleich die elektrische

Wirksamkeit nothwendig bis zu der Luft um dasselbe erstreckte: eben so verhielt es sich in Berührung mit einem metallischen Leiter, durch welchen ein minder kräftiger Strom, als in den vorigen Versuchen strömte.

Ein Glaszylinder voll Luft, mit einem Excitator an jedem Ende, und an dem einen eine Röhre, die mit einem andern Cylinder voll Wasser in Verbindung stand, brachte bei jedem Schläge einen Stoß hervor, wodurch das Wasser über ein Decimeter (viertelhalb Zoll) über seinen vorigen Stand hinaufgetrieben ward; aber diese Wirkung währte nur immer einen Augenblick.

Aus diesen Versuchen scheint mir zu folgen, daß die Electricität nicht durch eine Erhöhung der Temperatur auf die Substanzen und ihre Verbindungen wirkt; sondern vielmehr durch eine Ausdehnung, welche die Massentheilchen eines Körpers auseinander treibt. Die geringe Wärme, die man am Platindrath beobachtete, ist bloß durch den Zusammendruck bewirkt, welchen die zuerst, oder die im höchsten Grade, von der elektrischen Wirksamkeit getroffenen Massentheilchen gegen die übrigen äußern: sie muß mit der durch den Stoß oder durch den Druck erregten Wärme verglichen werden.

Wäre die Ausdehnung eine Wirkung der Wärme, so würde sie sich bei einer Lustart in dem zuletzt angeführten Versuche nicht als vorübergehend gezeigt, und sie würde nur allmählig beim Erfalten wieder abgenommen haben, wie dies bei der Ausdehnung durch die Wärme geschieht.

Bei dem Versuche, wodurch man das Ammoniumgas zerlegt, erleidet dasselbe unstreitig die Wirkung der Electricität; dennoch erhitzt es sich nicht, und sein Umfang bleibt, so bald die Zerlegung vollendet ist, unverändert, weil die bei diesem Versuche angewandte Electricität nicht stark genug ist, um eine wahrnehmbare Ausdehnung hervorzubringen: man erzeugt in einem Gas nicht anders als durch einen sehr starken Schlag eine bemerkbare Ausdehnung, weil gegen einen starken Anstoß, der

nicht allmählig wächst, wie die vom Wärmestoff herrührende Ausdehnung, sondern der nur auf einen einzigen Augenblick wirksam ist, der Widerstand der trockbaren Flüssigkeit zu groß wird, und nur durch eine sehr kraftvolle Ausdehnung überwältigt werden kann.

Ein Versuch Deiman's und seiner gelehrten Gehülften, bestätigt diese Erklärung: sie ließen einen Schlag durch Blei gehen, welches sich in einem mit Stickgas gefüllten Gefäße befand, wodurch es sich nicht oxydiren konnte; es wurde, mit Beibehaltung aller seiner metallischen Eigenschaften, in Staub verwandelt: hätte es eine ähnliche Schmelzung durch die Wirksamkeit der Wärme erlitten, so wäre es allmählich erkaltet, und beim Gesehen zu einer einzigen, oder doch zu einigen Massen geworden.

Man muß also, wenn man ein Metall der Einwirkung der Elektricität aussetzt, die unmittelbar von derselben hervorgebrachten Wirkungen von denen unterscheiden, die von seiner Oxydation herrühren: jene beschränken sich darauf, die Wirkungen der Cohäsionskraft zu vermindern, oder aufzuheben, die Massentheilchen von einander zu entfernen, und sie zu zerstreuen; wenn sich hierbei ein wenig Wärme entwickelt, so rührt sie nur davon her, daß einige Theile zusammengedrückt werden: die von der Oxydation herrührenden Wirkungen der Elektricität hingegen bringen einen hohen Grad von Wärme hervor, und erscheinen eben so wie beim gewöhnlichen Verbrennen; daher kommen die oxydirbarsten Metalle am leichtesten durch elektrische Schläge zum Rothglühen, und zeigen am meisten die Eigenschaften eines durch die Wärme geschmolzenen Metalls.

Die Elektricität begünstigt diese Oxydation eben dadurch, daß sie die Cohäsionskraft schwächt: auf gleiche Weise verstärkt ein Alkali die Einwirkung des Schwefels auf den Sauerstoff so mächtig, indem es die ihr entgegenstehende Cohäsionskraft aufhebt: eben so oxydirt sich ein in einem Amalgama aufgelöstes Metall viel leichter als im festen Zustande. Selbst die Wärme bringt

bringt nur durch Aufhebung der Wirkungen der Cohäsionskraft die Oxydation der Metalle hervor; aber die ausdehnende Kraft der Elektricität muß viel wirksamer seyn als eben dieselbe Kraft im Wärmestoff, weil ihre Wirksamkeit gänzlich auf den ihrem Strom ausgesetzten festen Körper beschränkt ist, so daß die umgebende Gasart selbst nicht einmal eine Ausdehnung erleidet, die ihrer bei einer Verbindung eintretenden Verdichtung hinderlich seyn könnte: man kann auf diesen Umstand die Beobachtung über die Einwirkung des Wasserstoffgas anwenden, welches ein in dem Brennpunkt eines Brennglases gebrachtes Eisenoxyd vollständig zu reduciren vermag, obgleich das Wasser, dessen beide Bestandtheile gleichmäßig erhitzt werden, durch dieses Metall sonst zerlegt wird.

Wahrscheinlich rührt auch von der ausdehnenden Wirkung eines elektrischen Stroms, der zwischen zwei durch eine Wasserschicht getrennten Metallen entsteht, die Oxydation her, welche Fabroni an diesen im Wasser sich berührenden Substanzen bemerkt hat, und welche sich in diesem Fall auf den in dieser Flüssigkeit aufgelöst gehaltenen Sauerstoff einzuschränken scheint *).

Die sämtlichen chemischen Wirkungen der Elektricität scheinen sich aus diesen Betrachtungen ableiten und sich durch Verminderung der Cohäsionskraft, welche den Massentheilen das Eintreten in die Verbindungen, wozu sie geneigt sind, vorher erschwerte, wohl erklären zu lassen: aber es ist noch übrig, die Verschiedenheiten in der positiven und negativen Elektricität zu bestimmen. Die chemischen Wirkungen einer Volta'schen Säule können, ob sie gleich eine sehr geringe elektrische Spannung hat, eben deshalb viel beträchtlicher, als die Wirkung einer viel stärkern gewöhnlichen Elektricität seyn, weil bei dieser, die nur in unterbrochenen Stößen wirkt, die chemischen Erscheinungen, die nur in einer bestimmten Zeit-

*) Journ. de Phys. Vendém. an 8.

dauer zu Stande kommen, kaum so eben beginnen können, und sogar durch die plötzliche Wiederherstellung des Körpers in seinen vorigen Stand wieder aufgehoben werden, da hingegen die immer fortwährende, obgleich für jeden Augenblick weit schwächere Wirksamkeit des elektromotorischen Apparats die chemischen Wirkungen zu Stande bringen kann, die sie durch Verringerung der Cohäsionskraft begünstigt.

Ich selbst sehe die hier gewagten Erklärungen nur als Muthmaßungen an, welche durch Beobachtung bestätigt oder widerlegt werden können.

V i e r t e r A b s c h n i t t .

Ueber die Folgen der Ausdehnung und Verdichtung in den ausdehnnsamen Substanzen.

E r s t e s K a p i t e l .

Von den wesentlichen Eigenschaften ausdehnnsamer Flüssigkeiten.

152. Die Körper stehen auf ungleiche Art unter dem Einfluß des Wärmestoffs: einige nämlich erleiden dadurch bloß eine Ausdehnung, behalten aber bei der äußersten Hitze, die man hervorzubringen vermag, den Zustand der Festigkeit bei, wosern man nicht die Einwirkung des Wärmestoffs durch eine Verwandtschaft unterstützt; andere hingegen beharren bei den stärkstmöglichen Erniedrigungen der Temperatur und unter dem stärksten Druck, den wir kennen, in ihrem ausdehnnsamen Zustande, und nur die weit kräftiger als diese Mittel wirkende Energie der Verwandtschaft, vermag sie desselben zu berauben.

Einige Substanzen halten zwischen diesen äußersten Gränzen das Mittel: bei einer gewissen Temperatur und unter einem bestimmten Druck bleiben sie tropfbar; eine andere Temperatur oder ein anderer Druck macht sie zu ausdehnnsamen Flüssigkeiten: man unterscheidet sie alsdann unter dem Namen der Dämpfe von den Luftarten.

Diese verschiedenen Eigenschaften hängen ab, von der größern oder geringern Stärke der wechselseitigen Verwandtschaft zwischen den Massentheilchen einer Substanz, und vom Verhältniß derselben gegen die Verwandtschaft, die zwischen den Massentheilchen und zwischen dem Wärmestoff herrscht: da man aber diese beiden Ursachen nicht von einander trennen kann; so muß man sich auf die Beobachtung ihres gemeinschaftlichen Resultats einschränken, und dieselbe als eine Kraft ansehen, die in mehreren Substanzen nach ihrer verschiedenen Natur und in jeder einzelnen nach ihren jedesmahligen Umständen, veränderlich ist.

Daher werde ich, nachdem ich auf die Bestigkeit als eine förderlich oder hinderlich bei den Verbindungen wirkende Kraft gesehen habe, in diesem Kapitel die Ausdehnbarkeit als eine andere Kraft, deren Wirkungen man in Anschlag bringen muß, in Betracht ziehen. Ich werde sie bei den verschiedenen Umständen der chemischen Wirksamkeit untersuchen, ohne Rücksicht weder auf die Ursachen, wovon die Anlage einer Substanz dazu herrührt, noch auf die Gesetze, welchen der Wärmestoff bei dieser Wirksamkeit folgt.

153. Die Kohlensäure kann sich bei einer nur etwas erhöhten Temperatur nur in sehr geringer Verhältnismenge mit dem Wasser verbinden. Diese rührt nicht etwa daher, daß im Wasser kein weiteres Bestreben nach Vereinigung mit einer größeren Menge von Kohlensäure vorhanden wäre; denn man kann diese Auflösung unbestimmbar vermehren, wenn man durch Druck die Kraft der Ausdehnbarkeit schwächt: auch bringt man durch Erniedrigung der Temperatur einen gleichen Erfolg hervor; nur ist er,

wegen der Cohäsionskraft, die das Wasser beim Gefrieren erlangt, und deren Uebergewicht über seine Verwandtschaft gegen die Kohlensäure es zum Entlassen derselben nöthigt, in diesem Falle beschränkt: ferner scheint es, als wenn die Kraft, wodurch das Krystallisiren vorbereitet wird, und die sich durch eine Ausdehnung einige Grade oberhalb des Gefrierpunkts äußert, einen ähnlichen Einfluß auf die Auflösung luftartiger Substanzen im Wasser habe, so daß das Wasser nicht gerade beim Frostopunkte selbst, sondern einige Grade oberhalb desselben, die größte Menge davon auflösen kann: endlich würde man durch Verminderung des Drucks oder durch Erhöhung der Temperatur das entgegengesetzte Resultat erhalten, wenn man ein bei niedriger Temperatur oder bei starkem Druck mit Kohlensäure gesättigtes Wasser behandelte.

Da man bei allen Verbindungen luftförmiger Substanzen eben diese Erscheinungen, nur mit den von der Innigkeit der Verbindung herrührenden Ungleichheiten, bemerken kann; so folgt daraus:

- 1.) Daß man die Ausdehnbarkeit in jeder damit versehenen Substanz als eine Kraft ansehen muß, wodurch deren Verbindung mit festen oder flüssigen, oder auch mit solchen Körpern, die einen andern Grad von Ausdehnbarkeit besitzen, gehindert wird.
- 2.) Daß diese Kraft durch Anhäufung des Wärmestoffs wächst, und daß also durch dessen Einwirkung die bei ungleichen Temperaturgraden möglichen Verbindungen verschieden ausfallen. Hieraus folgt ferner, daß man die Einwirkung zweier tropfbarer Körper auf eine ausdehnbare Substanz vermöge der Men-

gen, die ein jeder bei gleichem Gewicht davon in sich aufzunehmen vermag, unter einander vergleichen kann.

154. Wenn ein tropfbarer nach Verbindung mit Kohlensäure strebender Körper, bei gegebenem Wärmegrade und Druck, ihre Ausdehnbarkeit nicht weiter zu überwinden vermag; so ist sein noch übriges Streben nach Verbindung mit dieser Säure eben so groß, wie bei allen in eben demselben Fall befindlichen Substanzen; bildet sich aber während dieser Verbindung ein fester Körper, so bleibt der Punkt, bei welchem die Einwirkung stillsteht, oft noch weit von demjenigen entfernt, wozu er gelangen könnte, wenn man die Einwirkungen der Ausdehnbarkeit durch eine vorläufige Auflösung zu vermindern anfinge; so kann kohlensaurer Kalk aus dem mit Kohlensäure geschwängerten Wasser noch mehr Kohlensäure an sich ziehen, und dadurch in demselben aufgelöst werden *).

*) Man stelle sich zwei tropfbare Flüssigkeiten vor, welche Verwandtschaft gegen die Kohlensäure haben, und in denen nichts enthalten ist, was geneigt wäre, in Verbindung mit einer gewissen Quantität Kohlensäure fest zu werden, z. B. Kalklauge und Natronlauge: man bringe beide in Berührung mit kohlensaurem Gas, so werden beide Kohlensäure aufnehmen, nicht, bis ihre Verwandtschaft erschöpft ist, sondern bis sie die Ausdehnbarkeit der Kohlensäure nicht mehr überwinden können: ist also Druck und Temperatur, folglich auch die Ausdehnbarkeit der Kohlensäure die auf beide Flüssigkeiten wirkt, gleich, so muß auch die noch übrige Verwandtschaft beider Flüssigkeiten, welcher jetzt die Ausdehnbarkeit der Kohlensäure das Gleichgewicht hält, gleich seyn. Nicht so verhält es sich aber, wenn

Da der kohlensaure Kalk noch weit von dem Punkt entfernt ist, in welchem das Streben seiner Grundlage nach Verbindung mit Kohlensäure bei der gewöhnlichen Temperatur der Atmosphäre erschöpft seyn würde; so erhält seine Kohlensäure nur bei einem hohen Grade der Hitze eine hinlängliche Anlage zur Ausdehnung, um ihre Entbindung zu beginnen und diese Hitze muß immer in dem Maaße zunehmen, wie sich die Verhältnißmenge der Kohlensäure darin vermindert, wenn die Entwicklung fortdauern soll: nur dann erst, wenn die Anlage zur Ausdehnbarkeit stärker als jede von dem Kalk gegen sie zu äußernde Einwirkung geworden ist, verläßt sie ihn gänzlich.

Die große Menge von Kohlensäure, deren Ausdehnbarkeit die alkalischen Grundlagen überwältigen können, um sie mit sich in Verbindung zu nehmen, beweist eine gewaltige Kraftäußerung derselben. Man sieht also, daß die Ausdehnbarkeit den Verwandtschaften, die zur Erzeugung einer Verbindung hinstreben, eben so widerstreitet, wie die

sich in der Flüssigkeit ein Stoff befindet, welcher geneigt ist, bei einem gewissen Verhältniß von angenommener Kohlensäure, fest zu werden, z. B. Kalkwasser. Sobald die Kalkerde soviel Kohlensäure aufgenommen hat, als zu ihrer Unauflöslichkeit im Wasser erforderlich ist, schlägt sie sich nieder, und die Wirkung steht still. Schwächt man aber vorher die Ausdehnbarkeit der Kohlensäure durch eine Auflösung im Wasser, so schwächt man die Kraft, welche sich der Verbindung widersetzt; die Wirksamkeit der Verwandtschaft schreitet also weiter vorwärts; die Kalkerde zieht mehr Kohlensäure an, kommt dadurch über den Punkt ihrer Unauflöslichkeit hinaus, und löset sich im Wasser auf.

Cohäsionskraft, nur auf eine entgegengesetzte Art: auch jene muß als eine Kraft angesehen werden, die zuweilen gebunden werden, zuweilen aber auch bis zu einem Grade anwachsen kann, wo sie die Verwandtschaft, welche Verbindungen erzeugt, überwiegt, und sie bringt, eben so wohl wie diese, wo sie das Uebergewicht erhält, Scheidungen hervor: die eine bewirkt Niederschläge, die andere Verflüchtigung, und diese beiden entgegengesetzten Wirkungen, die wir jetzt mit einander vergleichen wollen, können beide zu Verbindungen mitwirken, die sich unter mancherlei Umständen bilden, und die man sonst der Wahlverwandtschaft zugeschrieben hat.

Wir haben bemerkt, daß die Cohäsionskraft thätig ward, ehe sie noch den festen Aggregatzustand zur Wirklichkeit brachte (9): die Ausdehnbarkeit zeigt noch deutlicher ihre Kraftäußerung, ehe noch eine ausdehnbare Flüssigkeit erzeugt wird, weil die ausdehnbare Spannung einer tropfbaren Flüssigkeit durch die Ursachen, welche diese Kraft vermehren, in eben dem Maße erhöht wird, als sie sich dem Punkte nähert, wo sie diese Wirkung hervorbringen kann.

155. Läßt man eine Säure, deren natürlicher Zustand die Tropfbarkeit ist, gegen eine andere von Natur ausdehnbare, z. B. gegen die Kleesäure wirken, wenn sich diese mit einer alkalischen Grundlage, wodurch ihre Ausdehnbarkeit gebunden ist, in Vereinigung befindet, so theilt das Bestreben nach Verbindung in dieser Grundlage seine Wirksamkeit zwischen beiden Säuren nach dem Verhältniß ihrer Sättigungscapacität (Verwandtschaftskraft) und ihrer Menge, und die Kohlensäure bleibt daher in desto geringerem

Maasse gesättigt, je größer die ihr entgegengesetzte Kraft ist. War sie also in beträchtlicher Menge, z. B. bis zum Neutralisationspunkt mit der alkalischen Grundlage verbunden, so gehorcht sie zum Theil der ausdehnenden Kraft, welche jetzt im Verhältniß gegen die Sättigung größer geworden ist, und verflüchtigt sich: dadurch setzt sie der Masse der andern Säure eine geringere Kraft, als vorher, entgegen, und ihre Kraft ist nun im Verhältniß gegen jene geschwächt; folglich kann die entgegengesetzte Säure, selbst wenn sie nur eine weit schwächere Verwandtschaft oder Sättigungscapazität besitzt, die Kohlensäure abscheiden, wenn sie in hinlänglicher Menge zur Sättigung der Grundlage vorhanden ist. Hält aber die alkalische Grundlage nur eine geringe Verhältnißmenge Kohlensäure in sich, so wird eine andere Säure dieselbe nicht anders verjagen können, als wenn sie in hinreichender Menge vorhanden ist; so daß beim Anfange der Mischung gar kein Aufbrausen Statt finden wird. Dies bemerkt man in der That, wenn man nach und nach eine Säure zu einer alkalischen Auflösung hinzuthut, die nur mit einer geringen Verhältnißmenge von Kohlensäure verbunden ist: das Aufbrausen zeigt sich erst, wenn die Menge der hinzugekommenen Säure ziemlich beträchtlich geworden ist. Die Wirkung erfolgt schneller und vollständiger, wenn man die Kraft der Ausdehnbarkeit durch die Wärme erhöht *).

*) Wenn man destillirten Essig in Kalilauge tröpfelt, so erfolgt anfänglich gar kein Aufbrausen. Tröpfelt man aber umgekehrt die alkalische Lauge in den destillirten Essig, so erfolgt es augenblicklich. Beides erklärt sich sehr befriedigend aus Berthollets Grundsätzen.

Auf dieser Wirkung der Ausdehnbarkeit beruht die Zerlegung der aus einer feuerbeständigen Grundlage und aus einer flüchtigen Säure bestehenden Verbindungen vermittelt der feuerbeständigsten Säuren, welche, besonders wenn man die Ausdehnbarkeit durch Wärme erhöht, unabhängig von den Sättigungscapacitäten erfolgt: alsdann verschwindet die von den Verhältnismengen der einen Substanz herrührende Kraft allmählig, und die Wirksamkeit der Ausdehnbarkeit wächst entweder verhältnißweise, oder auch in der That, wenn die Temperatur höher steigt. Auf diese Weise zerlegt die Schwefelsäure vermittelt der Wärme die salzsauren und salpetersauren Verbindungen mit einer feuerbeständigen Grundlage: ich habe eine Mischung von Klee- säure und salzsaurem Natron destillirt, und die übergegangene Flüssigkeit enthielt viele Salzsäure: wenn indessen die Flüchtigkeit beider Säuren nicht sehr ungleich ist, so kann die stärkere Verwandtschaft der einen die Wirkung der bloßen Ausdehnbarkeit überwiegen: so ging bei dem vorigen Versuche, da ich ihn mit Essigsäure wiederholte, diese allein bei der Destillation über.

156. Wenn eine flüchtige Grundlage bei einer nicht hohen Temperatur gemeinschaftlich mit einer feuerbeständigen auf eine flüchtige Säure einwirkt, so wird die Wärme, da sie die Ausdehnbarkeit jener Grundlage und der flüchtigen Säure erhöht, deren Abscheidung und Verbindung veranlassen, auf ähnliche Art wie die Cohäsionskraft die Abscheidung der Verbindungen bestimmt, denen sie zukommt.

Diese durch Flüchtigkeit und Feuerbeständigkeit entstehenden Scheidungen geschehen leichter und vollständiger,

wenn sich die in Wirksamkeit gesetzten Substanzen sämmtlich im neutralen Zustande befinden; weil in diesem Zustande die relative Wirksamkeit der Säuren und Alkalien am stärksten ist. Wenn man das, was ich über die wechselseitigen Zerlegungen vermöge der Cohäsionskraft (Kap. IV. Abschn. III.) gesagt habe, auf alle Bemerkungen anwendet, welche über die bei Erhöhung der Temperatur Statt findenden Scheidungen gemacht sind; so wird man finden, daß sie durch diese in Verbindung mit der vorigen Ursache vollständig erklärt werden können. Man würde aus einer Tafel der respectiven Flüchtigkeit ebenfalls die Verbindungen vorhersehen können, die sich vermöge der Einwirkung der Wärme in der Mischung verschiedener Substanzen bilden müssen; es sei denn, daß die Anlagen zur Flüchtigkeit bei zweien in Concurrrenz zur Verbindung befindlichen Substanzen wenig von einander verschieden wären, wo dann die Verwandtschaft anstatt einer zweifachen Verbindung, eine zusammengegesetztere bewirken kann, wie ich es oben in Ansehung der Verbindungen bemerkt habe, die in Rücksicht auf ihre Auflöslichkeit nicht weit von einander abweichen.

Da das Verhältniß der Cohäsionskraft zur Ausdehnbarkeit bei verschiedenen Wärmegraden ungleich ist; so ereignet es sich oft, daß man erst durch das Uebergewicht der ersten eine Verbindung bildet, und hernach durch Erhöhung der letzten eine entgegengesetzte erzeugt. Wenn man z. B. kohlensaures Ammonium mit salpetersaurem Kalk im tropfbaren Zustande mischt, so wird sich kohlensaurer Kalk, weil er unauflöslich ist, bilden und niederschlagen; setzt man hingegen salzsaures Ammonium und kohlensaurer Kalk der

Niße aus, so wird kohlensaures Ammonium ausgeschieden und sublimirt *).

Wenn also eine tropfbare Flüssigkeit auf eine luftartige einwirkt; so verbindet sich diese mit jener, bis der Widerstand der Ausdehnbarkeit und die Einwirkung der tropfbaren Flüssigkeit einander das Gleichgewicht halten; so daß man durch Abänderung der Umstände, wodurch die gegenseitige Einwirkung zwischen diesen Substanzen verstärkt oder geschwächt wird, nach der jedesmaligen Menge der Flüssigkeit, nach dem Verdichtungsgrade der Gasart oder nach der Temperatur, einen andern Gleichgewichtspunkt zwischen der Wirksamkeit des tropfbaren und des luftartigen Körpers erhält. Man muß hieraus die Folgerung ziehen, daß man in jedem Fall, wo man die Verbindung einer tropfbaren und einer luftartigen Flüssigkeit beabsichtigt, die Temperatur erniedrigen und hierin das Gegentheil von demjenigen thun muß, was bei der Einwirkung eines tropfbaren Körpers auf einen festen erforderlich ist.

Indessen kann auch die Einwirkung der Wärme zu der Verbindung einer ausdehnbaren Substanz beförderlich seyn, in so fern sie die Cohäsionskraft schwächt, welches besonders bei festen Körpern der Fall ist; aber alsdann wird auch, durch Erhöhung der Wärme über den zu dieser Wirkung erforderlichen Grad, eben dieselbe Verbindung, die sich vorher gebildet hat, wieder zerstört. So bedarf z. B. das Quecksilber einen gewissen Grad von Niße um sich mit

*) Ein sehr schlagendes Beispiel für die Wichtigkeit der Bertholletschen Lehre. F.

dem Sauerstoff zu verbinden; ein höherer Grad aber bringt diesen wieder in den ausdehnnsamen Zustand zurück.

Daß die Wärme vorzüglich durch Schwächung der Cohäsionskraft wirkt, sieht man daraus, daß sich ein Metall, welches sich sonst nur bei einem hohen Temperaturgrade oxydiren kann, schon bei der Temperatur der Atmosphäre oxydirt, wenn es in Quecksilber aufgelöst ist, und daß sich der in Wasserstoff aufgelöste Phosphor bei einem weit niedrigeren Temperaturgrade entzündet, als wenn er im festen Zustande ist.

Wenn eine ausdehnnsame Substanz durch eine Verbindung in den tropfbaren Zustand gebracht ist, so verhält sie sich ganz wie andere tropfbare Körper, so lange die Einwirkung auf sie unverändert bleibt: so bald aber dieselbe geschwächt, oder die Temperatur erhöht wird, muß man die alsdann sich äuffernde Ausdehnnsamkeit als eine Kraft ansehen, deren Beitritt zu den übrigen auf die Resultate einen ähnlichen Einfluß hat, wie ihn die Cohäsionskraft nur in einer entgegengesetzten Richtung äußert.

157. Die Gasarten äußern auch eine Wirksamkeit gegen einander, desgleichen gegen die tropfbaren und gegen die festen Körper, vermöge deren sie dieselben eben so in ihren eigenen ausdehnnsamen Aggregatzustand versetzen, wie ihnen von diesen zuweilen ihr ausdehnnsamer Zustand entzogen wird; allein diese Wirksamkeit bringt nach ihrer verschiedenen Stärke und nach den begleitenden Umständen sehr ungleiche Resultate hervor. Noch mehr, die tropfbaren Körper nehmen, ein jeder bei einem eignen Grade der Temperaturerhöhung, den luftförmigen Aggregatzustand an, und alsdann erleidet ihre chemische Wirksamkeit eine

Abänderung. Alle diese Gegenstände fordern eine genaue Untersuchung.

Cavendish hat beobachtet *), daß destillirtes Wasser, mit dem gleichen Umfange einer Mischung aus 10 Theilen atmosphärische Luft und einem Theil Kohlensäure geschüttelt, nicht mehr als die Hälfte der Kohlensäure der Luft zu entziehen vermochte: da er die Luft auf neues destillirtes Wasser brachte, so verschluckte dieß wieder nur die Hälfte der noch übrigen Kohlensäure, wie sich aus dem weiteren vermöge des Kalkwassers veranstalteten Verschlucken ergab.

Ich habe gefunden **), daß der Rückstand, den man zuweilen beim Verbrennen des kohlenhaltigen Wasserstoffgases oder des sauerstoffhaltigen Kohlenwasserstoffgases erhält, fast den zehnten Theil wirklicher Kohlensäure in sich enthielt, ob man ihn gleich über einer ansehnlichen Menge Wasser schüttelte. Die Luft vermag eben durch diese ihre Einwirkung auf die Kohlensäure, sie dem Wasser, worin sie aufgelöst ist, zu entziehen; daher kommt es, daß eine gewisse Menge von Luft mit gesäuertem Wasser in ein Gefäß eingeschlossen, ein Bestreben zu entweichen äußert und daß sie die Hindernisse überwältigt, welche ihrer durch die Verbindung mit der Kohlensäure bewirkten Ausdehnung im Wege stehen, so bald sie nicht hinreichend stark sind; aber theils die bestimmte Menge von Luft, welche hier nur ihre Wirksamkeit äußern kann, theils die Gegenwirkung des Wassers, die in dem Wasser wächst, wie die Kohlensäure abnimmt, setzen dieser Einwirkung Grenzen.

*) Exp. on air. Phil. Trans. 1784. p. 119 ff.

**) Mém. de l'Institut Tom IV.

Man findet demnach bei dieser Einwirkung der Luft auf die Kohlensäure alle Umstände wieder, welche die Wirksamkeit der chemischen Verwandtschaft begleiten; mit dem einzigen Unterschiede, der von der Ausdehnbarkeit herrührt, welche verhältnißmäßig die Einwirkung der Luft auf die Kohlensäure verstärkt, wenn man ihre Kraft durch eine Erhöhung der Temperatur oder durch eine Verminderung des Drucks erhöht.

Diese Eigenschaft (sich unter einander zu vermischen) kommt allen Gasarten zu; denn wir finden sie bei solchen, die in Absicht des specifischen Gewichts am meisten von einander abweichen, und das specifische Gewicht ist ja eben der Wirkung der Gasarten am meisten hinderlich.

Bassali, welcher merkwürdige Beobachtungen über diesen Gegenstand gemacht hat *), erinnert daran, daß ihm Volta zehn Jahre vorher zeigte, wie das Wasserstoffgas in einer Röhre durch die atmosphärische Luft sich hinabsenkte, um sich gleichförmig in ihrer ganzen Masse zu verbreiten, und wie es, um zu einer gleichförmigen Vertheilung zu gelangen, einige Zeit bedurfte: er stellte selbst hernach Versuche an, die diese Eigenschaft bestätigen, und er setzte sogar außer Zweifel: daß sich die Kohlensäure, wenn man ihr die gehörige Zeit läßt, in einer Masse von (atmosphärischer) Luft gleichförmig auflöst.

Man kann daher den Gasarten eine wechselseitige Einwirkung nicht absprechen, die sich theils mit derjenigen, welche die Auflösungen tropfbarer Körper durch einander,

*) Mém. de la Soc. Méd. d'Emul. 3. année.

oder der festen durch die tropfbaren hervorbringt, vergleichen läßt; aber theils auch ihre ausgezeichneten Eigenthümlichkeiten besitzt.

158. Bei der Vermischung verschiedener Gasarten, deren Einwirkung sich auf diese Auflösung beschränkt, bemerkt man keine Veränderung weder in der Temperatur noch in dem Umfange des Gemisches: daraus muß man folgern, daß diese gegenseitige Einwirkung zweier Gasarten keine Verdichtung hervorbringt, und daß sie die Ausdehnbarkeit oder die Verwandtschaft des Wärmestoffs nicht zu überwinden vermag, weshalb sich auch die Eigenthümlichkeiten jedes Gas dabei nicht merklich ändern; da hingegen bei den gegenseitigen Auflösungen zweier tropfbaren Flüssigkeiten eine Verdichtung vorgeht, und bei der Auflösung fester Körper oft eine Ausdehnung sich zeigt, die von Erkältung begleitet ist und von der Schwächung der wechselseitigen Verwandtschaft herrührt, die sich vorher der Verbindung mit dem Wärmestoff widersetzte. Ob also gleich so wohl die Auflösung als die Verbindung zweier Gasarten beiderseits von einer chemischen, nur der Stärke nach ungleichen Wirksamkeit herrühren, so kann man doch einen reellen Unterschied zwischen ihnen festsetzen, weil sich ihre Resultate sehr augenscheinlich von einander entfernen: die Verbindung zwischen zwei Gasarten nämlich ist stets von einer Verminderung ihres Umfangs begleitet und bringt neue Eigenschaften hervor; bei der Auflösung aber erleiden die Gasarten nur gemeinschaftlich die von der Temperatur oder vom Druck herrührenden Veränderungen, und eine jede behält ihre vorigen Eigenthümlichkeiten, nur in eben dem

eben dem geringen Grade geschwächt, als die Einwirkung schwach ist, welche sie in Vereinigung hält.

Bei der Auflösung eines Gas in tropfbaren Flüssigkeiten verliert dasselbe merklich an seinem Umfange und wird verdichtet, denn das Wasser, welches eine ihm am Umfange gleiche Menge von Kohlensäure auflöst, ändert sein specifisches Gewicht dabei wenig; diese Auflösung hat also den Charakter der Verbindung an sich: wird aber diese Säure durch Einwirkung der Luft aus dem Wasser wieder entbunden, so erhält sie den bei der vorhandenen Temperatur und dem vorhandenen Druck ihr zukommenden Umfang wieder, und nimmt zu diesem Behuf so viel Wärmestoff auf, als zu ihrer Ausdehnung nöthig ist.

Wir finden hier also ein Resultat von der wechselseitigen Einwirkung zweier Substanzen, das wegen des respectiven Dichtigkeitszustandes, worin sie sich befinden, sehr verschieden ist. Da die tropfbaren Körper selbst durch Einwirkung der Wärme die Eigenschaften der Gasarten annehmen, und sich in der Luft und andern Gasarten auflösen können; so muß man die Beziehungen zwischen ihren verschiedenen Zuständen und die bei Hervorbringung derselben thätigen Kräfte in Untersuchung ziehen.

159. Zuerst wollen wir, von den obigen Bemerkungen über die Einwirkung des Wärmestoffs auf die Gasarten (108), hier eine Anwendung auf das Wasser in Dampfgestalt machen.

Bei einer über den Siedepunkt steigenden Temperatur und bei unverändertem Druck beträgt sich der Wasserdampf durchaus wie die übrigen Gasarten, welches die Versuche

Gay-Lussac's beweisen (108) und es ist in Ansehung seiner gar nichts besonderes anzumerken. Wenn er nur gerade auf dem Siedepunkte bei 100 Graden des hunderttheiligen Thermometers und unter einem Druck von 28 Zoll befindlich ; so hat er den zu dieser Temperatur gehörigen Grad von Ausdehnbarkeit, vermöge dessen er sich in der Gasform erhält.

Erhöht man alsdann seine Temperatur, so wächst, wenn er sich nicht ausdehnen kann, seine Spannung, wie bei jedem andern Gas; oder seine Ausdehnung nimmt verhältnißmäßig zu, wenn er Freiheit hat sich bei gleichbleibendem Druck auszudehnen.

Vermindert man den Druck des Wasserdampfes, so erhält seine Spannung das Uebergewicht, und er dehnt sich wie jedes andere Gas verhältnißmäßig in einen größern Raum aus, bis seine durch die Ausdehnung verminderte Spannung, dem verminderten Druck gleich ist. Verstärkt man wieder den Druck bis auf seine vorige Größe, so nimmt der Dampf auch wieder seinen vorigen Raum ein.

Erniedrigt man hingegen die Temperatur, so kann der Dampf seinen ausdehnbaren Zustand nicht behaupten, er unterliegt dem als unveränderlich angenommenen Druck, und wird zu einem tropfbaren Körper, der indessen selbst eine dem jedesmahligen Temperaturgrade gemäße ausdehnbare Spannung beibehält.

Wird bloß der Druck verstärkt, so nimmt der Dampf ebenfalls den tropfbaren Zustand wieder an, und das wieder zum Vorschein kommende Wasser äußert eine ausdehnbare Kraft, die der Spannung des Dampfes entspricht,

der sich unter einem andern Drucke hätte bilden können.
(qui pourrait se former sous une autre pression.)

Zusatz des Herausgebers.

Wegen der Kürze des Originals in den beiden letzten Absätzen scheint eine etwas vollständigere Auseinandersetzung ihres Inhalts nöthig zu seyn.

Ueber den Zustand ausdehnbarer Dünste und deren Verhalten gegen Druck und Temperatur ist es erst seit Dalton's und Gay Lussac's Versuchen möglich, richtige Ansichten zu fassen; und obgleich der Verfasser selbst im sechsten Abschnitt umständlicher von diesen Versuchen redet, so hat doch eine richtige Ansicht auf so viele Stellen des Buchs Einfluß, daß ich es nöthig finde, hier einige Hauptresultate der neuern Untersuchungen darzulegen. Sehr vollständige Nachrichten von den gedachten Versuchen findet man in Gilberts Annalen, Band 12. 13. 14. 15. 21. 22. 25. 28. 29.

1) Dalton brachte kleine Quantitäten von Wasser, oder andere tropfbare Flüssigkeiten in den torricellischen leeren Raum, und setzte sie der Einwirkung der Wärme unter verschiedenen Temperaturen, zwischen dem Frost- und Siedpunkt aus. Das Resultat dieser Versuche war folgendes: Bei jeder Temperatur, selbst bei dem Frostpunkt, entsteht eine Verdunstung im leeren Raum. Es verwandelt sich aber desto mehr Wasser in ausdehnbaren Dunst, je höher die Temperatur ist. Bei jeder bestimmten Temperatur aber dauert die Verdunstung so lange fort bis der Dunst ein gewisses für diese Temperatur unveränderliches Maximum der Dichtigkeit und Ausdehnbarkeit erlangt hat.

Im 15ten Band von Gilberts Annalen findet man Dalton's vollständige Tabelle über dieses Maximum von -40° bis $+305^{\circ}$ F., von Grad zu Grad. Was außerhalb des Fundamentalabstandes liegt, ist nicht beobachtet, sondern nach einer Hypothese berechnet. Um mehrerer Anschaulichkeit willen füge ich einen kurzen Auszug dieser Tabelle bey.

Bei einer Temperatur
von

32° F.

77 —

122 —

167 —

212 —

Ist das Maximum der Expansivkraft
des Dunstes, gleich

0,20 Engl. Zoll, Quecksilberdruck.

0,91 — — — —

3,50 — — — —

11,25 — — — —

30,00 — — — —

2) Andere tropfbare Flüssigkeiten, auf dieselbe Art behandelt, geben ganz ähnliche Erscheinungen, und Dalton leitet aus seinen Versuchen, das höchst einfache Gesetz ab, daß für jede andere tropfbare Flüssigkeit, eben dieselbe Tabelle gültig sey, wenn man nur die Temperaturen durchgehends um eine constante Anzahl von Graden verändert. Um diese constante Anzahl von Graden zu finden, darf man nur den Siedpunkt der Flüssigkeit an offner Luft, bei 30 Engl. Zollen Barometerhöhe kennen. Hätte man z. B. einen Weingeist, der gerade bei 167° F. zum Sieden käme, so müßte man neben das Maximum von 30,00 Zollen, 167°, und so bei jedem andern Maximum überall 45° weniger, als für den Wasserdunst schreiben.

Ich zweifle, ob dieses Gesetz ganz allgemein gültig sey, besonders bei gemischten Flüssigkeiten (z. B. Weingeist und Wasser, Schwefelsäure und Wasser, Auflösungen eines Salzes im Wasser); aber auf jeden Fall kann man es als eine brauchbare Näherung ansehen.

3) Man glaubte vormals, und die Versuche schienen es zu bestätigen, daß die Ausdehnung luftförmiger Stoffe, durch gleiche Temperatur=Veränderungen, eben so, wie bei festen und tropfbaren Körpern, ungleich sey. Aber Gay Lussac's und Dalton's Versuche lassen keinen Zweifel übrig, daß dieses unrichtig sey. Alle permanente Lustarten dehnen sich bei gleichen Temperatur=Veränderungen im gleichen Verhältniß aus, und zwar bestimmt von dem Frostopunkt bis zum Siedpunkt ziemlich genau im Verhältniß 8 : 11 (oder 1000 : 1375); so daß sich alle durch die Wärme bewirkte Ausdehnungen einer Lustart gerade zu, wie die Grade eines Lustthermometers verhalten, wenn

man den Froßpunkt mit 1000 und den Siedpunkt (nach Lamberts Scale) mit 1375 bezeichnet.

Eben dieses Gesetz gilt auch sogar von ausdehnnsamen Dünsten, so lange sie sich in einem Zustand befinden, der unter dem Maximum ihrer (nach Dalton's Tabelle für jede Temperatur bestimmten) Dichtigkeit ist.

Um dieses deutlicher zu machen, bemerke man folgendes:

Bei 122° F. ist das Maximum der Ausdehnnsamkeit des Wasserdunstes so groß als $\frac{3}{5}$ Zoll Quecksilberdruck. Ausdehnen kann man diesen Dunst, bei unveränderter Temperatur, durch Verminderung des Drucks, so weit man will, und er verhält sich dabei wie eine permanente Luftart. Aber zusammendrücken läßt er sich nicht, ohne daß ein Theil desselben tropfbar wird. Preßt man ihn z. B. in den halben Raum zusammen, den er einnahm, so kehrt die Hälfte in den tropfbaren Zustand zurück, und die andere Hälfte behält ihr Maximum von $\frac{3}{5}$ Zoll Spannkraft. Soviel von der Wirkung des Drucks, auf einen ausdehnnsamen Dunst.

Was die Einwirkung der Wärme bei gleichbleibendem Druck betrifft, so verhält es sich damit folgendermaßen. Eben der Dunst, den wir im vorigen Absatz annahmen, kann bei gleichbleibendem Druck erhitzt werden, so weit man will, und dann wächst sein Volumen, wie bei einer permanenten Luftart in gleichem Verhältniß mit den Graden des Luftthermometers. Oder befände sich der Dunst in einem unveränderlichen Raum, so würde, wie bei einer Luftart, seine Expansivkraft in eben dem Verhältniß wachsen. Aber erkälten läßt sich dieser Dunst nicht, ohne daß ein Theil desselben tropfbar werde. Würde z. B. dieser Dunst von 122° F. bis zu 32° F. erkältet, welches nach Graden des Luft-Thermometers ungefähr das Verhältniß 19 : 16 giebt; so würde eine permanente Luftart von $\frac{3}{5}$ Spannkraft, zu ungefähr $\frac{2}{9}$ herabsinken. Aber bei 32° F. kann es keinen Dunst von dieser Spannkraft sondern höchstens nur von $0,2$ Zoll geben. Es würde also so viel Dunst zu Wasser werden, als erforderlich wäre, damit der übrige Dunst nur $0,2$ Zoll Expansivkraft behielte.

4) Endlich hat Dalton gefunden: daß die Verdunstung im leeren, und in einem mit Luft erfüllten Raum dieselbe sey; d. h. wenn Wasser bei 122° F. in einem geschlossenen und mit Luft erfüllten Raum verdunstet, so geschieht die Verdunstung langsamer, dauert aber so lange fort, bis die Expansivkraft der Luft, um das Maximum, welches der Dampf bei dieser Temperatur haben kann, also in unserm Fall um $\frac{3}{5}$ Zoll zugenommen hat.

Ich bezweifle auch bei diesem Gesetz die Allgemeingültigkeit, halte es aber für gültig bei allen Lustarten, die eine nur schwache Verwandtschaft gegen das Wasser zeigen, also besonders bei der atmosphärischen Luft, so daß man also Dalton's Tabelle auch zur Beurtheilung aller Erscheinungen der Verdunstung im Luftkreise anwenden kann, was Berthollet im letzten Abschnitt dieses ersten Theils gethan hat.

Zum Schluß dieses Zusatzes bemerke ich, daß aus Nr. 4. sehr deutlich der Unterschied zwischen der unmerklichen Verdunstung, und zwischen dem Sieden hervorgeht. So lange die Spannung, welche die Wärme im Wasser bewirkt, geringer ist, als der Druck der Luft, geschieht die Verdunstung unmerklich bloß an der Oberfläche. Sobald aber die Spannung in der Flüssigkeit nur im geringsten größer wird, als der Luftdruck, so erfolgt der Uebergang in allen Punkten des Wassers, d. h. es siedet. F.

160. Jetzt wollen wir die Dämpfe mit dem Zustande tropfbarer Körper vergleichen, die in den permanenten Gasarten aufgelöst gehalten werden.

Daß in der Luft aufgelöste Wasser nimmt dabei den ausdehnbaren Zustand an. Deluc hatte bemerkt *), daß feuchte Luft leichter als trockene war, aber er sah den ausdehnbaren Wasserdampf nur als der Luft beigemengt an, und glaubte, er strebe, vermöge der Ungleichheit des speci-

*) Untersuchungen über die Atmosphäre, S. 709.

fischen Gewichts, sich davon zu trennen und in die Höhe zu steigen.

Saussüre *) bewies, daß die Luft wie ein Auflösungsmittel wirke: er änderte die Theorie Leroi's ab, der zuerst diese Vorstellungsart gehabt, aber diese Auflösung mit einer Salz-Auflösung verglichen hatte: er zeigte, daß das Wasser bei seiner Auflösung in der Luft zu einer ausdehnbaren Flüssigkeit wird, daß der Umfang der Luft dadurch eine Aenderung erleidet, die sich nach dem Druck und der Temperatur richtet, bis endlich im Sättigungspunkte keine Auflösung weiter vorgeht; so daß ein Kubikfuß Luft im Zustande der völligen Sättigung nur etwa elf Gran Wasser bei einer Temperatur von 15 Grad aufgelöst halten kann **), und daß diese Menge bei erniedrigter Temperatur abnimmt: allein in Betreff der Wirkung des Drucks auf den Dampf befinden sich in seiner Vorstellungsart einige Ungewisheiten, die ich aus einander setzen werde; nachher werde ich aus den Beobachtungen dieses berühmten Naturforschers die Folgerungen, die mir daraus zu fließen scheinen, entwickeln, und endlich mich bemühen, diese Folgerungen durch andere Beobachtungen zu bestätigen.

Nachdem Saussüre vermittlest der Luftpumpe den achten Theil der in einem Recipienten enthaltenen Luft (welche mit Feuchtigkeit beinahe gesättigt war, nämlich bis zu 97,37 Graden des Hygrometers), ausgetrieben hatte, bemerkte er, daß das Hygrometer dem Trockenpunkt näher

*) Versuche über die Hygrometrie. S. 121.

**) Ebendasselbst. S. 103.

kam; und bei der Fortsetzung des Auspumpens nahm die Trockenheit ziemlich regelmäßig fortschreitend zu, je mehr die Luftmenge abnahm, und als die Pumpe keine stärkere Verdünnung weiter hervorzubringen vermochte, blieb das Hygrometer um 29,57 Grade von der höchsten Trockenheit entfernt stehn. *)

161. Als Saussüre seinen Versuch endigte, ohne daß er das Hygrometer von mehr als um 29 Grade dem Trockenpunkt näher zu bringen vermochte, so hätte man es untrüglich durch Einwirkung des Alkali, dessen sich Saussüre sonst zu diesem Zwecke bedient, bis zur äußersten Trockniß bringen können, weil alle Luftarten, so verdünnt sie auch seyn mögen, durch dieses Mittel zur äußersten Trockenheit gelangen: hätte man aber alsdann Wasser in den Recipienten gebracht, so würde das Hygrometer angefangen haben, die 29 Grad, worauf es stehen geblieben war, wieder zurückzugehn, nachher würde es weiter bis zur äußersten Feuchtigkeit gegangen seyn: bei Erreichung dieses Punktes aber würde in dem Raum des Recipienten eben soviel ausdehnbarer Wasserdunst gewesen seyn, als vorher

*) Der Leser, welcher diesen Versuch, und alles Folgende richtig beurtheilen will, muß das ganze sechste Hauptstück des zweiten Versuchs in Saussüre's Versuch über die Hygrometrie S. 131 — 149. durchlesen. Der hier erwähnte Versuch wird umständlich S. 147. beschrieben. Uebrigens hat sich der Herausgeber, außer der Berichtigung mehrerer Druckfehler, einige kleine Zusätze und Abänderungen erlaubt, die, ohne das Wesentliche des Sinnes abzuändern, der Deutlichkeit zuträglich seyn dürften.

in der unverdünnten Luft enthalten war: denn wir werden in der Folge (§. 163) Versuche erwähnen, aus welchen sich ergibt, daß die Menge von Wasser, die zur Hervorbringung der höchsten Feuchtigkeit bei einer gegebenen Temperatur erforderlich ist, dieselbe bleibt, der Raum mag leer oder mit einer mehr oder weniger dichten Luft angefüllt seyn: dies streitet indessen nicht gegen die Ungleichheit der aus unmittelbaren Beobachtungen abgeleiteten Hygrometer-Angaben in einer mehr oder weniger dichten Luft; denn man muß zwischen den Anzeigen des Hygrometers, und der wirklich vorhandenen Feuchtigkeit einen Unterschied machen, und in einer sehr verdünnten und wasserleeren Luft, oder in einem ganz leeren Raum kann das Hygrometer noch Feuchtigkeit anzeigen, weil der hygroskopische Körper ein wenig Feuchtigkeit an sich halten kann, die sich nicht in Dampf auflöst.

Audere Beobachtungen Saussüre's scheinen mir indessen zu beweisen, daß das Hygrometer, wenn es sich der höchsten Feuchtigkeit, oder dem letzten Punkte seiner Wirksamkeit nähert, einen entgegengesetzten Gang befolgt, und sich nicht leicht mit der Feuchtigkeit ins Gleichgewicht setzt, so daß die Wassermengen größer sind, als sein Gang sie anzeigt: so ist z. B. sagt er §. 333. „wenn das Hygrometer auf 75 Grad steht, nach meinen Tafeln eine Erhaltung von $12\frac{8}{10}$ Graden erforderlich, um die Luft wieder auf den Sättigungspunkt zu bringen, und dennoch habe ich gefunden, daß eines Tages, wo das Hygrometer auf 70, und das Thermometer auf 10 stand, die äußere Fläche eines Glases anfang, sich mit Thau zu be-

„decken, da das in diesem Glase enthaltene Wasser nur um $8\frac{1}{2}$ Grad kälter, als diese Luft war.“

Saussüre erklärt selbst den Mangel an Uebereinstimmung zwischen dem Hygrometer und der wirklichen Feuchtigkeit in der verdünnten Luft. „Nach den allgemeinen „Gesetzen“, sagt er S. 146, „muß die Luft mit geringerer „Kraft die Dunsttheilchen anziehen, wenn sie dünn ist, oder „wenn ihre Theilchen in geringer Anzahl vorhanden sind, „als wenn sie dicht ist. Folglich muß die Anziehungskraft „des Haars, welche durch die Verdünnung nicht geschwächt „wird, in einer verdünnten Luft verhältnißmäßig stärker „seyn, als in einer dichtern, und eben dadurch muß es „alsdann eine größere Menge von Dünsten einsaugen, und „eine größere Feuchtigkeit anzeigen, als es, unter sonst „gleichen Umständen in einer dichteren Luft thun würde. „Wenn also die Luft auch bei ihrem Ausgange aus dem „Recipienten die eine Hälfte der Dünste mit sich genommen „hat, so wirkt die zurückgebliebene, jetzt stärker von dem „Haare, als von der noch übrigen verdünnten Luft ange- „zogene Hälfte mehr auf dasselbe, als sie gethan haben „würde, wenn die Luft ihre ganze vorige Dichtigkeit be- „halten hätte; und so zeigt das Hygrometer mehr Dünste „an, als in der That noch unter der Glocke vorhanden sind.“

Aber ich kann die Folgerung nicht annehmen, die er aus eben diesem Versuche zieht, und als Grundsatz für den übrigen Theil seines Werks S. 148. aufstellt: „daß in „dem Maaße, wie die Luft dünner wird, eine geringere „Menge von Wasser zu ihrer Sättigung erforderlich ist. „Wenn z. B. in der Höhe des Sanct Bernhard $8\frac{3}{10}$ Gran

„eben dieselbe Wirkung hervorbringen, welche $9\frac{1}{3}$ Gran auf der Ebene hervorgebracht haben würden, so werden, unter sonst gleichen Umständen, um die Luft auf dem Sanct Bernhardsberge zu sättigen nur $\frac{8\frac{3}{3}}{9\frac{1}{3}}$ (d. i. $8\frac{3}{18}$ dividirt durch $9\frac{1}{3}$, oder 9, 33) von der Wassermenge erfordert, die auf der Ebene dazu nöthig gewesen wären. Und wenn man eben dieselben Schlussfolgen auf dieselben Versuche anwendet, so wird man sehen, daß man, um eine Luft, die so weit verdünnt ist, daß sie nur noch eine Quecksilberssäule von $2\frac{1}{2}$ Linien trägt, mit Feuchtigkeit zu sättigen, nur den zwanzigsten Theil der Wassermenge braucht, die man bei einer andern nöthig hat, welche mit einer Barometerhöhe von 27 Zoll im Gleichgewicht steht.“

162. Es scheint mir, als wenn Saussüre's Versuche selbst geradezu beweisen, daß die wägbare Menge von Wasserdampf in einerlei Raum dieselbe ist, wie viel Luft sich auch darin vereinigt befinde, daß die Temperatur allein diese Menge bestimmt, daß der Dampf seine Spannung unabhängig vom Drucke beibehalte, eben so als wenn er eine permanente Gas-Art wäre; so daß er, in welchen Raum er auch durch den Druck der Luft gebracht seyn mag, zu der ausdehnenden Kraft des Ganzen eben so beiträgt, wie es eine entsprechende Menge von Luft bei verschiedenen Graden von Druck thun würde.

Saussüre's Versuche haben bewiesen, daß die Spannung des ausdehnenden Wasserdampfs in geradem Verhältniß mit der Menge steht, die sich in einem Lustraum bei gegebener Temperatur auflöste. Da dieses Hauptver-

suche sind, so will ich die Art wie sie angestellt werden, hier wieder in Erinnerung bringen.

Ein in einem wohl verschlossenen Ballon eingeschlossenes Barometer ist bloß noch für die Ausdehnbarkeit der Luft empfindlich; in dieser Rücksicht nennt es Saussüre ein Manometer.

Er brachte also in einen großen Ballon ein Manometer, ein Thermometer und zwei Hygrometer, um die Wirkungen der Ausdehnbarkeit, der Feuchtigkeit und der Wärme unter einander zu vergleichen: er brachte nachher auch von Zeit zu Zeit ein kleines genau abgewogenes Stückchen befeuchtete Leinwand in den Ballon, und nahm es wieder heraus, so bald es eine bestimmte Wirkung auf das Manometer hervorgebracht hatte; so daß er den Einfluß einer bestimmten Wassermenge auf die Ausdehnbarkeit der im Ballon enthaltenen Luft vergleichen konnte. Er befolgte einen entgegengesetzten Gang, indem er in einen mit feuchter Luft angefüllten Ballon ein Gefäß mit ausgetrocknetem Kali brachte: und er gelangte, durch Vergleichung der Gewichtszunahme in demselben mit der am Manometer wahrgenommenen Abnahme des Drucks, zu solchen Resultaten, die mit den vorigen übereinstimmten. *)

Er schloß aus seinen mit vieler Sorgfalt angestellten und nach den etwa vorgefallenen Temperatur-Veränderungen gehörig berichtigten Resultaten, daß sich das specifische

*) Saussüre's Versuch über die Hygr. 5. Hauptstück, des zweiten Versuchs, besonders S. 113 — 124.

Gewicht des ausdehnnsamen Wasserdampfes zum specifischen Gewicht der Luft bei einerlei Temperatur und Druck wie 10 zu 14 verhält. *)

163. Auch Deluc (Anmerkung XII.) und Volta haben durch zahlreiche Versuche gefunden, daß sich in dem leeren Raum genau eben so viel ausdehnnsame Dämpfe bilden, als in eben demselben Raum voller Luft auf gleicher Sättigungsstufe, wie sehr sie auch zusammengebrückt sei: es ist zu wünschen, daß der letzte nicht länger mit der Bekanntmachung seiner über diesen Gegenstand angestellten Versuche zögern möge, die er mir gefälligst mitgetheilt hat. Aber diese beiden Naturforscher haben daraus geschlossen, daß das Wasser nicht in der Luft aufgelöst gehalten werde, daß es seinen ausdehnnsamen Zustand bloß der Einwirkung des Wärmestoffes, unabhängig von aller Verwandtschaft mit der Luft, verdanke.

Wäre diese Meinung gegründet, so müßte man annehmen, daß ein tropfbarer Körper, der den ausdehnnsamen Zustand anzunehmen strebt, nur im Verhältniß der in der Luft anzutreffenden leeren Räume in dieselbe eindringen, und daß seine Ausdehnnsamkeit genau der Menge dieser leeren Räume entsprechen würde: hieraus würde folgen, daß der

*) Ich habe diese Stelle im Saussüre nicht auffinden können, doch steht etwas hieher gehöriges in S. 114.

Umfang der Luft dadurch nicht zunähme; nun wächst aber dieselbe genau in gleichem Verhältniß mit der sich bildenden ausdehnnsamen Flüssigkeit. Kann man mit Deluc *) sagen, daß eine ähnliche Anziehung wie diejenige, welche das Steigen der Flüssigkeiten in den Haarröhrchen hervorbringt, die Zwischenräume der feucht werdenden Körper ausdehne? aber führt nicht eine Anziehung, wodurch eine Substanz mit einer andern verbunden und der von der Ausdehnnsamkeit ihrer Massentheilchen herrührende Widerstand überwogen wird, alle Kennzeichen der chemischen Verwandtschaft mit sich? Diese Meinung verträgt sich nicht mit den Thatsachen, welche erweisen, daß sich die Gasarten wechselseitig auflösen, so daß sie ungeachtet ihres ungleichen specifischen Gewichts ein gleichförmiges Gas bilden, wie es Volta selbst gezeigt hat, wie es sich ebenfalls mit den in der Luft sich auflösenden tropfbaren Körpern verhält: eben so wenig ist sie mit dem gleichförmigen Druck den die Atmosphäre auf die tropfbaren Flüssigkeiten äußert, zu vereinigen.

*) Phil. Trans. 1791. Eine Uebersetzung von dieser Abhandlung Deluc's über die Hygrometrie findet man in Gren's Journal der Physik B. 5. S. 279 — 362., so wie von seiner Abhandlung über die Verdunstung, (Phil. Trans. 1792.), ebenda selbst B. 8. S. 141 — 160. und 293 — 302. Einen gedrängten Auszug von Deluc's Untersuchungen giebt Gilbert in seinen Annalen B. XV. S. 160 ff.

Zusatz des Herausgebers.

Sollte die Thatsache uneingeschränkt richtig seyn, daß die Verdunstung im leeren, und in jedem mit irgend einer Luft erfüllten Raum völlig gleich sey, woran ich sehr zweifle, so würde man auch die Folgerung uneingeschränkt einräumen müssen, daß die Verwandtschaft einer tropfbaren Flüssigkeit, und der Luft, womit sie in Berührung ist, nicht den geringsten Einfluß auf die Entstehung der Verdunstung habe.

Aber selbst wenn man die Thatsache einräumt, so folgt dennoch daraus schlechterdings nicht, was Dalton folgert, daß zwischen Luft und Wasserdunst, gar keine Verwandtschaft statt finde.

Alles was man mit logischer Bündigkeit folgern könnte, würde seyn: daß bei der Entstehung des Dunstes die Verwandtschaft unthätig sey. Aber nach der Entstehung des Dunstes tritt eine zweite Erscheinung ein, die Vermischung des Dunstes mit der Luft, zu einem einzigen gleichartigen ausdehnnsamen Fluidum, die lediglich eine Wirkung der Affinität ist. Denn wäre keine Affinität da, so würden sich beide Fluida durch Schütteln, ungefähr wie Del und Wasser wohl mengen, aber nimmermehr mischen lassen; bei hergestellter Ruhe aber würden sich beide wegen Verschiedenheit des specifischen Gewichts wieder trennen müssen.

Es ist auffallend, daß Dalton diese höchst einfache und klare Folgerung nicht wahrgenommen zu haben scheint, sonst würde er schwerlich zu der sonderbaren Hypothese seine Zu-

flucht genommen haben, daß Luft und Dunst, leerer Raum gegen einander seyen. Umständlicher habe ich diese Hypothese erörtert in der kürzlich erschienenen kleinen Schrift: Darstellung und Kritik der Verdunstungslehre. Berlin 1810, bei Dunder und Humblot.

F.

164. Dieser Druck und die gegenseitige Auflösung der Flüssigkeiten beweisen, daß ein Raum, worin sich Dampf befindet, nicht in dem gewöhnlichen Sinne des Wortes ein leerer Raum heißen kann; denn es ist daselbst zwischen allen darin befindlichen Theilchen eine ununterbrochene Einwirkung vorhanden, die nur um desto schwächer ist, je weiter die Massentheilchen, welche den Mittelpunkt der Anziehung ausmachen, von einander entfernt sind: und wenn der strahlende Wärmestoff und das Licht durch die Gasarten gerade hindurch gehn; so rührt dies daher, weil ihre Bewegung weit stärker als die von ihnen hier zu erleidende Einwirkung ist, und folglich durch diese nicht merklich geschwächt wird.

Es scheint mir daher unstreitig, daß die Auflösung der tropfbaren Flüssigkeiten in den Gasarten und die Verdampfung, so wie es Saussüre behauptet hat, durch eine wahre chemische Wirksamkeit hervorgebracht wird. Aber die Beobachtung bestätigt die Meinung Deluc's und Volta's in Rücksicht auf die Menge des ausdehnungsfähigen Wasserdunstes, die sich in einem bestimmten Raume bildet, und die immer gleich groß bleibt, dieser Raum mag leer oder von einer mehr oder minder dichten Luft angefüllt seyn

seyn, vorausgesetzt daß sie sich auf demselben Hygrometergrade und bei einerlei Temperatur befindet.

165. Saussure's Versuche haben geradezu bewiesen, daß die Spannung des ausdehnnsamen Wasserdunstes in geradem Verhältniß mit derjenigen Menge davon steht, die sich in einem Lustraum bei einer bestimmten Temperatur auflöst, und daß er genau wie ein Gas wirkt, dessen specifisches Gewicht sich zum specifischen Gewicht der Luft wie 10 zu 14 verhielt: hieraus folgt, daß man die Wirkung irgend einer andern in den ausdehnnsamen Zustand übergegangenen tropfbaren Flüssigkeit nach den Spannungen beurtheilen kann, die man bei einer bestimmten Temperatur, selbst im leeren Raum, an ihr findet, wie es die folgenden Beobachtungen bestätigen werden: um aber die Verhältnisse ihrer Menge gegen die Luft zu bestimmen, wenn sie von dieser aufgelöst gehalten wird, muß man noch außerdem das specifische Gewicht des von ihr gebildeten Dampfes kennen, wie man das specifische Gewicht des Wasserdampfes kennt.

Die vom Drucke der Luft bei diesem Dampfe bewirkte Verschiedenheit, ändert nichts im Verhältnisse seines specifischen Gewichts, so daß der Dampf, der einen leeren Raum mit dem Druck von 6 Linien eingenommen haben würde, nur noch den 54sten Theil davon einnimmt, wenn die mit diesem Wasser gesättigte Luft eine Quecksilbersäule von 27 Zoll trägt, da sie in völlig trockenem Zustande nur $26\frac{1}{2}$ Zoll getragen haben würde.

Ban Marum fand *) bei sorgfältiger Wiederholung

*) Description de quelques appareils chimiques.

der von Lavoisier und Laplace unternommenen Versuche da er Wasser, Ammonium und Aether in mehrere mit Quecksilber gesperrte Barometer-Röhren brachte, daß bei einer Temperatur von 10 Grad, das Quecksilber durch das Wasser um 0,4, durch das Ammonium um 7,2, durch den Aether um 12,5 Zoll zum Sinken gebracht wurde.

Saussure hat gefunden, daß das Wasser, wenn die Luft bei 16 Grad Reaumur, also bei einer höheren Temperatur, und bei einem Druck von 27 Zoll Quecksilber, damit gesättigt war, ihr ausdehnbares Bestreben um etwa 6 Linien Quecksilber erhöhte *): diese beiden Zahlen fallen so nahe zusammen, als man nur erwarten konnte, und stimmen mit Deluc's Versuchen überein.

166. Wenn man die Luft bei verschiedenen Temperaturen mit Aether sättigt, so nimmt auch dieser eben dieselbe Spannung an wie im leeren Raum, bei denselben Temperaturen, wovon sich Volta durch sehr feine Versuche versichert hat.

Folglich muß der Aether, der bei einer Temperatur von 10 Grad eine Spannung von 12,5 hatte, durch einen Druck von 12,5 in denselben Zustand versetzt werden, worin er sich befindet, wenn er in der Luft bei 28 Zoll Druck bis zu ihrer Sättigung aufgelöst ist: auch wird die Luft davon im Manometer zusammengedrückt: wir werden im folgenden Abschnitt sehen, was für Wirkungen daraus entstehen müssen, wenn die beiden Gasarten sich frei ausdehnen können.

*) Saussure's Hygr. S. 126.

Zwischen dem Aetherdampf im leeren Raume und dem in der Luft aufgelösten findet der Unterschied Statt, daß im leeren Raume, wenn man die Röhre ins Quecksilber um eine der Ausdehnung gleiche Tiefe hinabsenkt, wie es van Marum gethan hat, die sämtliche ausdehnungsfähige Flüssigkeit wieder tropfbar wird: wenn man hingegen die Auflösung des Aethers in der Luft zusammendrückt, so wird der Umfang der letzten durch den Druck verhältnißmäßig verringert, und der Aether nimmt nur in dem Maaße, wie der Raum eingeschränkt wird, den tropfbaren Zustand wieder an.

167. Dieser letzte Versuch ist sehr geschickt die Wirkungen, mit deren Zergliederung ich mich hier beschäftige, in die Augen fallend zu machen. Man nehme eine Auflösung des Aethers in Luft und drücke sie über Quecksilber zusammen, so sieht man den Aether sich zu Tropfen vereinigen, oder auch in dem Maaße, wie der Druck sich vermehrt, sich zu einer tropfbaren Schicht sammeln: man bringt jene Tropfen zum Verschwinden und stellt die Durchsichtigkeit wieder her, wenn man den Raum wieder bis zu seinem ursprünglichen Umfange erweitert.

Die ganze Wirkung des Drucks beschränkt sich alsdann darauf, daß ein Theil der ausdehnungsfähigen Flüssigkeit den tropfbaren Zustand annimmt, und die Spannung des noch aufgelösten Theils bleibt unverändert: *) man muß also die Wirkung des wechselseitigen Drucks, in Rücksicht

*) Wosfern die Menge des aufgelöst bleibenden Aethers gerade in demselben Verhältniß, als der Raum, abnimmt. F.

auf welche der ausdehnsame Dampf den übrigen Gasarten ganz gleich zu seyn scheint, und die Wirkung desjenigen Drucks, der eine Raumbverminderung hervorbringt, von einander unterscheiden.

168. Man kann es daher als Grundgesetz aufstellen 1) daß die verdampfenden Flüssigkeiten von der Luft vermöge ihrer Verwandtschaftskraft aufgelöst werden; 2) daß sie alsdann die Form einer ausdehn samen Flüssigkeit annehmen, und in diesem Zustande bis zum Sättigungspunkte sämtliche Eigenschaften ausdehn samer Flüssigkeiten besitzen.

Hieraus folgt, daß das in der Luft aufgelöst gehaltene Wasser, durch den von ihr angenommenen ausdehn samen Zustand ganz eben dieselben Eigenschaften erhält, die es als ein bloß durch die Einwirkung der Wärme aufgestiegener Dampf besitzt; so daß die Einwirkung der Verwandtschaft der Luft darin besteht, das Wasser im ausdehn samen Zustande zu erhalten, und ihm bis zum Sättigungspunkt die Eigenschaften eines permanenten Gases mitzutheilen: was ich hier von Luft und Wasser sage, gilt auch von allen übrigen Auflösungen tropfbarer Flüssigkeiten in den Gasarten.

Die Eigenschaft der Luft, den Wasserdampf bis zum Sättigungspunkt im ausdehn samen Zustande zu erhalten, läßt sich mit der von mir schon angeführten und von Blagden entdeckten Eigenschaft des salzsauren Natrons vergleichen, daß es das Wasser bis auf einen gewissen Grad unter dem gewöhnlichen Frostopunkte tropfbar erhält, so daß es alsdann durch die Kälte eine fortschreitende Zusammenziehung erleidet, wie das reine Wasser bei einer etwas höheren Temperatur, hernach aber wenn es endlich zu dem

ihm zukommenden Gefrierpunkte gelangt ist, sich auf ähnliche Art ausdehnt, wie man es beim einfachen Wasser in der Nähe seines Gefrierpunkts bemerkt wo es die ihm zugehörigen Eigenschaften wieder annimmt.

169. Hieraus folgt, daß der ausdehnungsfähige Wasserdampf durch Erhöhungen der Temperatur eben so wie die übrigen Gasarten sich ausdehnen, und folglich so dicht wie der Dampf des siedenden Wassers seyn muß, wenn er zum hundertsten Grade des hunderttheiligen Thermometers gelangt ist.

Saussure (161) hat, durch Vergleichung zwischen der in trockener Luft aufgelöseten Wassermenge und zwischen dem daher entstehenden Zuwachs an Spannung, bewiesen, daß zwischen der Spannung und zwischen dem entstandenen Dampf ein unveränderliches Verhältniß Statt fand, und daß sich das specifische Gewicht dieses Dampfs bei gleichem Druck und gleicher Temperatur zum specifischen Gewichte der Luft, wie 10 zu 14 verhielt. Nun hat Lavoisier aus seinen eignen Versuchen geschlossen, daß sich das specifische Gewicht der Luft bei einer Temperatur von 10 Grad zum specifischen Gewichte des Wassers wie 1 : 842 verhält, welches, wenn man die Umfangserweiterung des Wasserdampfs von 10 Grad bis zu 80° Grad auf $\frac{1}{3}$ schätzt, das Verhältniß der specifischen Gewichte bei 80° Temperatur, 1 : 1570 giebt. *)

*) Wenn die Luft bei 10° R. 842 mal leichter als Wasser ist, von dieser Temperatur aber bis 80° noch um $\frac{1}{3}$ leichter wird, so muß sie bei der letzten Temperatur 1122 mal leichter als

Man verdankt Watt die bestimmteste bisherige Angabe über das specifische Gewicht des Wasserdampfes beim Siedepunkt: folgendes sind seine Ausdrücke darüber: *) „es „ist nach einigen meiner Versuche und nach den Versuchen „Black's bekannt, daß der Dampf des kochenden Wassers, „dessen gebundene und freie Wärme, von 60° oder tempe- „rirt an gerechnet, nicht mehr als 1100° Fahr. beträgt, „mehr als den doppelten Umfang einer ihm an Gewicht „gleichen Menge von Sauerstoffgas einnimmt.“

Obgleich diese Angabe etwas unbestimmt ist, und man in Saussure's Resultaten nicht auf eine vollkommene Genauigkeit rechnen darf, so findet man doch die befriedigendste Uebereinstimmung zwischen dem ersten und dem Watt'schen Resultat; denn nach Lavoisier's Bestimmungen ist das Sauerstoffgas bei 10 Grad Reaumur 765mal

Wasser seyn: ist ferner nach Saussure der Wasserdampf $\frac{1}{18}$ mal, oder 1,4 mal leichter als Luft bei gleicher Temperatur und Druck, so ist er 1570 mal leichter als Wasser. Ich muß indessen bemerken, daß mir nichts bekannt ist, wo Lavoisier obige Bestimmung gegeben hat. Nach den Tabellen, die dem System der antipblogistischen Chemie beigelegt sind, wiegt ein Fr. Cub. Zoll atmosph. Luft bei 28 Zoll Bar. Höhe, und 10° R., 373 $\frac{1}{3}$ Grains des franz. Markgewichts; ein Cub. Zoll atmosph. Luft aber 0,46005 Grains. Dividirt man die erste Zoll durch die letzte, so erhält man nicht 842 sondern 811,51, wofür man 812 sehen kann. Nach dieser Bestimmung erhält man aber 1516 statt 1570. F.

*) Philos. Trans. 1784. p. 352. (Vergl. über Deluc's Ideen über die Meteorologie S. 249 — 258).

leichter als Wasser, so daß nach Watt der Wasserdampf über 1530mal leichter als Wasser ist. *)

170. In der Behauptung, daß die Luft auf die in ihr aufgelösten tropfbaren Körper eben so, wie auf die übrigen Gasarten wirkt, liegt zugleich der Beweis dafür, daß sich eine gleiche Menge von ausdehnungsfähigen Dämpfen in einem leeren oder in einem mit Luft erfüllten Raume befinden muß, so lange die Temperatur, die Spannung oder die Sättigung unverändert bleiben: denn bei einem andern Erfolge müßte die Luft durch den Zusammendruck ganz anders auf aufgelöste Flüssigkeiten wirken, als sie es gegen eine Gasart thut; sie müßte gegen den Wasserdampf eine andere Kraft als gegen die übrigen Gasarten äußern, und alsdann würden sich die Wirkungen weit von einander entfernen.

So bald also der Raum, worin sich eine mit irgend einer aufgelösten Flüssigkeit gesättigte Luft befindet, durch Druck vermindert wird, muß ein Theil der ausdehnungsfähigen Flüssigkeit tropfbar werden, um dem übrigen den ihm zukommenden Raum frei zu lassen; so wie ein Gleiches erfolgen würde, wenn man den Raum, den er bloß vermöge seiner Ausdehnbarkeit einnahm, verkleinerte; oder wie es

*) Ich befinde mich aber in Ansehung der Bestimmung der Leichtigkeit des Sauerstoffgases in eben der Ungewißheit, als in der vorigen Anmerkung. Nach den Tabellen bei dem System der ant. Ch. wiegt ein Cub. Zoll Sauerstoffgas bei 10° R., und 28 Zoll. Barometerstand 0,50694; dividirt man aber $373\frac{1}{2}$ durch diese Zahl, so erhält man statt 765 nur 736,45; hieraus aber würde folgen, daß der Wasserdampf nach Watt nur 1472,90 mal, leichter als Wasser sey. F.

dem Wasserdampfe auf dem Siedepunkt ergehen würde. Die tropfbaren Körper weichen darin von einander ab, daß sie bei einerlei Temperatur ungleiche Spannungen besitzen, die im Verhältnisse mit ihrer (gebundenen) Ausdehnbarkeit stehen bis sie zum Sieden gelangt sind: alsdann tritt ihre Spannung mit dem Widerstande des atmosphärischen Drucks ins Gleichgewicht: sie verwandeln sich in ausdehnbare Körper, und befolgen nun einerlei Gesetze der Ausdehnung mit denselben. Vor diesem Temperaturgrade aber kann ihnen die Verwandtschaft mit den Gasarten die Eigenschaften eines permanenten Gas ertheilen, doch ohne einige Veränderung in der Gränze ihrer größten Spannung hervorzubringen; so wie die wechselseitige Einwirkung der permanenten Gasarten, ebenfalls keinen Einfluß auf die Spannungen hat, die ihnen unter gegebenen Umständen zukommen müssen.

171. Saussüre glaubt, daß die Luft nur dann erst das Wasser auflöse, nachdem es durch die Einwirkung des Feuers in ausdehnbaren Dunst verwandelt ist, (S. 191.) Hierin bin ich nicht seiner Meinung: die Einwirkung der Luft und des Wärmestoffs gehen zu gleicher Zeit vor; aber die erste ist der Bestimmungsgrund der zweiten. *) Der Druck der Atmosphäre widerstrebt der Bildung des Dampfes mit dem ganzen Ueberge-

*) Mais c'est la première qui détermine la seconde. Ist aber die Thatsache richtig, daß das Maximum der Menge des elastischen Wassers in einem gegebenen Raum, und bei einer gegebenen Temperatur, unverändert dieselbe ist, es sey Luft in dem Raum oder nicht, so muß die Luft ganz unwirksam seyn, und der

wicht, welches er über die Spannung des tropfbaren Körpers besitzt: so reicht z. B. unter den Umständen, wo der von mir angeführte Versuch von Marum's angestellt ist, ein Druck von 12,5 Zoll Quecksilber dazu hin, die Hervorbringung des Aetherdampfes zu verhindern; so wie er ihn auch, wenn er schon gebildet ist, in den tropfbaren Zustand zurückbringt.

Die Verwandtschaft der Luft zeigt ihre Einwirkung höchst auffallend bei der Auflösung des Eises, wo ihr doch die Cohäsionskraft widersteht. Saussüre hat beobachtet, daß bei 2,7 Grad unter dem Gefrierpunkt das Hygrometer, welches auf 36,70 stand, innerhalb einer Stunde um 18° und innerhalb drei Stunden um 49,52 in einer Luft stieg, worein er ein Stück gefrorene Leinwand gebracht hatte. Indessen kam es in diesem Zeitraum doch nur bis auf 86,22; so daß der Widerstand der Cohäsionskraft nicht nur die Auflösung verzögert, sondern sie wahrscheinlich auch an ihrer Vollständigkeit hindert. Wahrscheinlich würde diese Auflösung bei noch weiter erniedrigter Temperatur immer geringer werden, und man würde zuletzt zu einem Grade gelangen, wo sie gar nicht mehr vorginge.

172. Da die ausdehnnsamen Dämpfe die aus tropfbaren Körpern entstehen, durch den Raum (und die Temperatur) bestimmt werden, und da der Druck, welchen sie (von einer andern ausdehnnsamen Flüssigkeit) erleiden, wenn

Wärmestoff ganz allein die Wirkung hervorbringen: aber ich bezweifle das Factum. Der Grund welchen Berthollet im folgenden Absatz anführt, scheint mir sehr entscheidend für eine wirkliche Einwirkung der Luft zu sprechen.

sie im aufgelösten Zustande sind, ihre wägbare Menge nicht abändern kann; so ergiebt sich hieraus, warum Sauerstoff eineley hygrometrische Eigenschaften im Wasserstoffgas, in der Atmosphäre und in der Kohlensäure gefunden hat. Priestley hatte schon bemerkt, daß verschiedene Gasarten um gleich viel am Umfange zunehmen, wenn man sie mit Aether in Berührung brächte: ich habe diesen Versuch mit Gay Lussac am Sauerstoff-, Stick- und Wasserstoffgas, an der atmosphärischen Luft und an der Kohlensäure wiederholt, und wir haben bei ihnen sämtlich einerley Ausdehnung gefunden, außer bei der Kohlensäure, wo sie ein wenig geringer war; aber es ist natürlich, diese ohnehin äußerst unbedeutliche Abweichung einem kleinen Theil Kohlensäure, der durch einen Theil Aether in einen tropfbaaren Zustand gebracht seyn kann, beizumessen. Man sieht, daß sich das Wasser ebenfalls in gleicher Menge in den verschiedenen Gasarten auflösen und eine der Temperatur und dem Sättigungsgrade verhältnißmäßige Spannung dabei mitbringen muß.

173. Indessen darf man aus dem Vorhergehenden nicht schließen, daß die gasartigen Substanzen gar kein Wasser weiter außer demjenigen enthalten, welches im luftartigen Zustande ist, und auf dessen Umfang sie durch Druck nur so, wie auf sich selbst unter einander wirken: ich werde im Gegentheil beweisen, daß einige von ihnen das Wasser in einer wahrhaften Verbindung mit sich halten können; aber dieses Wasser bringt keine hygrometrischen Wirkungen hervor, es trägt zur Feuchtigkeit oder Trockenheit der Körper, die sich in das Wasser der Atmosphäre theilen, gar nichts bei: eben so hält der Thon eine gewisse Menge Wasser an

sich, die er nur bei der höchsten Hitze fahren läßt, und wovon ihm die hygrometrischen Substanzen durchaus nichts entziehen können.

Die wechselseitige Verwandtschaft zwischen den Massentheilen des Wassers, vermöge deren es zuletzt so bald die ihr entgegenwirkende Kraft nicht mehr hinreichend stark ist, zu einem festen Körper wird, bringt auch Wirkungen zwischen dem Wasserdampf und dem tropfbaren Wasser hervor. Daher rührt es, wie Gay Lussac bemerkt hat, daß man nicht im Stande ist, wenn man eine Substanz, woraus sich Wasserdämpfe ohne permanente Gasarten entwickeln ohne Zutritt der Luft destillirt, und diese Dämpfe in einer mit Wasser angefüllten Vorlage auffängt, ein Schwanken dabei zu vermeiden, wodurch das Wasser in die Retorte zurückfließt; aber man hilft dieser Unbequemlichkeit leicht dadurch ab, daß man zwischen dem Wasser und der Retorte eine kleine Schicht Quecksilber anbringt *).

Welter hatte früher das Hülfsmittel erfunden, sich um dieser Wirkung vorzubeugen des Drucks der Atmosphäre selbst vermöge der Sicherheitsröhren zu bedienen, die seitdem mit Vortheil bei so vielerlei Operationen gebraucht sind, und wodurch der von Woulfe angegebene Apparat erst recht brauchbar geworden ist. Wenn man aber die Mischung mit der Luft zu vermeiden beabsichtigt, so verdient das erste Verfahren einen großen Vorzug: eben dadurch, daß das Quecksilber weit weniger Verwandtschaft

*) Es wäre zu wünschen, daß die Umstände dieses Versuchs vollständiger angegeben wären, um ihn richtig beurtheilen zu können.

zum Wasserdampf hat, als das Wasser selbst, finden die sonst schwer zu vermeidenden Wirkungen des Einfangens nicht weiter Statt.

Durch eine ähnliche Wirkung bringt eine geringe Menge kaltes Wasser in den Dampfmaschinen eine plötzliche Verdichtung hervor, wobei sie noch durch die in dem übrigen Theil des Dampfes dadurch entspringende Ausdehnung und durch die mit dieser verbundene Erkaltung, wie Darwin bemerkt hat *), unterstützt wird. Diese wechselseitige Einwirkung erklärt zugleich, auf welche Weise das Wasser die Entwicklung einer gasartigen Substanz befördert, daher liegt auch in der Abwesenheit des Wassers, wie Withering gezeigt hat **), der Unterschied zwischen dem natürlichen durch die Hitze nicht zerlegbaren, und zwischen dem künstlichen kohlensauren Baryt, der sich vermittelst des in ihm enthaltenen Wassers zerlegen läßt; doch läßt sich auch der erste in einer Röhre zerlegen, wenn man einen Strom von Wasserdampf hindurch gehen läßt, wie Priestley gethan hat; oder wenn man statt dessen, nach Element und Desorme einen Luftstrom nimmt.

174. Wenn also das Wasser in einer Verbindung schwach zurückgehalten, und zu Dämpfen wird, so treibt und bestimmt es eine andere Substanz, vermöge der ganzen Verwandtschaft, die es zu dem auflösenden Gase hat, zur Annahme des gasartigen Zustandes. Diese Eigenschaft

*) Philos. Trans. 1788. Man sehe auch Gren's Journal der Physik B. 1. S. 80.

**) Philos. Trans. 1788.

kann bei mehreren chemischen Arbeiten von großem Nutzen seyn.

Die gegenseitige Verwandtschaft der Gasarten kann also zwischen ihnen eine Wirkung hervorbringen, welche größer als der Unterschied ihres specifischen Gewichts, aber geringer als die ausdehnsame Spannung ist, die jedem Massentheilchen des einen und des andern zugehört: so daß der Umfang durch diese Einwirkung nicht abgeändert wird. Die tropfbaren Körper, welche den ausdehn samen Zustand annehmen, verhalten sich hierin wie die Gasarten.

Einige feste Körper scheinen sich, eben so wie die tropfbaren, in der Luft aufzulösen: so löset sich der Phosphor im Stickgas auf und vergrößert dessen Umfang: auch beweiset die merkwürdige Beobachtung Gay Lussac's über das salzsaure Ammonium (108), daß sich dieses eben so verhält: wahrscheinlich lösen sich die riechenden Körper auf diese Weise auf, da sie in ihrer Vereinigung mit der Luft ihre auszeichnenden Eigenschaften behalten. Wenn aber die gegenseitige Verwandtschaft der Gasarten zu stark ist, um sich nur auf die Auflösung zu beschränken, und wenn sie eine Veränderung in dem respectiven Umfange bewirken kann; so entstehen andere Erscheinungen, welche der Verbindung angehören, und wodurch diese von dem, was ich hier durch Auflösung bezeichne, sehr weit verschieden ist, weil eben durch die Abnahme des respectiven Umfangs die wechselseitige Einwirkung zunimmt und der Erfolg nur dadurch beschränkt wird, daß diese Einwirkung im Verhältniß mit der vorgehenden Sättigung schwächer wird.

175. Man muß Auflösung und Verbindung nicht nur darum von einander unterschieden, weil bei der

ersten jede Substanz nur durch eine so schwache Verwandtschaft mit der andern vereinigt ist, daß sie ihren Umfang beibehält; sondern auch deshalb, weil sie in jener alle auszeichnenden Eigenschaften, alle übrigen Bestrebungen zur Verbindung fast unvernindert beibehält; anstatt daß in der Verbindung ihre widerstreitenden Eigenschaften um die ganze vorgegangene Sättigung geschwächt sind.

Bei den Verbindungen der Gasarten tritt also viel Verdichtung ein, die gewöhnlich weit beträchtlicher ist, als die man bei den tropfbaren Körpern bemerkt, weil jene durch gleiche Ursachen viel mehr an Umfang verlieren können.

Man bemerkt in der That eine zuweilen beträchtliche Verdichtung bei der Verbindung gasartiger Stoffe: so nimmt der Wasserdampf in der Siedhize weit weniger Raum ein, als das Wasserstoffgas und Sauerstoffgas, die ihn erzeugen, bei eben dieser Temperatur einnehmen würden: das Salpetergas hat ein größeres specifisches Gewicht, als eine bloße Mischung seiner beiden Bestandtheile: eben so verhält es sich mit dem Ammoniumgas.

Die Annäherung der Massentheilchen kann so weit gehen, daß die wechselseitige Einwirkung hinlänglich verstärkt wird, um in der verbundenen Substanz den tropfbaren oder besten Aggregatzustand hervorzubringen: das Ammoniumgas z. B. dessen Bestandtheile schon eine merklich große Verdichtung erlitten haben, erleidet noch eine neue, wenn es sich mit dem salzsauren Gas verbindet, und beide zusammen nehmen den besten Aggregatzustand an.

Das zu Wasser gewordene Wasserstoff- und Sauerstoffgas können ihren gasartigen Zustand nur bei einem gewissen Grade des Drucks behaupten: wird er zu stark,

so nehmen sie den tropfbaren, und zuletzt bei Verminderung der Temperatur den festen Zustand an. Jene Verbindung befindet sich also in Ansehung der Annäherung ihrer Massentheilchen in einem Mittelzustande zwischen demjenigen, wo die wechselseitige Verwandtschaft gar keine merkliche Wirkung, und zwischen dem, wo sie die Tropfbarkeit und zuletzt die Beständigkeit hervorbringt; in ihr enthält entweder die Kraft der Ausdehnbarkeit oder der Cohäsion, nach dem Zustande der Temperatur und des Drucks, das Uebergewicht.

176. Man findet also bei den Gasarten, die sich verbinden und eine hinlänglich starke Verdichtung erleiden, die schon von mir angemerkten Erscheinungen der übrigen Verbindungen wieder, bei denen jedesmahl, so bald die Verwandtschaft hinlänglich kräftig ist, die Anlage zur Beständigkeit zunimmt: aber hier sind jene Erscheinungen beträchtlicher, weil die Verdichtung größer ist.

Die tropfbaren und festen Körper, die sich mit den gasartigen verbinden, theilen entweder diesen ihren Aggregatzustand mit, oder nehmen auch selbst die Gasform an: dieß bestimmt sich nach der Energie der in Wirksamkeit befindlichen Kräfte, zuweilen auch nach den Verhältnismengen.

Wenn ein fester Körper mit einer ausdehnbaren Flüssigkeit in Verbindung tritt, so läßt sich die aus der Verbindung entspringende Verdichtung schwer schätzen, weil man nicht weiß, welchen Umfang ein fester Körper bei einer niedrigen Temperatur einnehmen würde, wenn die Cohäsionskraft auf ihn einzuwirken aufhörte; indessen ist diese Verdichtung unläugbar, da in den meisten Fällen der Um-

fang der gasartigen Substanz durch die Verbindung vermindert wird, und da das specifische Gewicht der Verbindung allemahl größer ist, als das vorige der gasartigen Substanz: so ist z. B. das specifische Gewicht beim oxynitralsalzsauren, beim schweflichtsauren, und beim kohlen-sauren Gase weit größer, als beim Sauerstoffgase; und eben so haben das kohlenstoffhaltige phosphorhaltige und schwefelhaltige Wasserstoffgas ein größeres specifisches Gewicht, als das reine Wasserstoffgas.

177. Wenn beim Bilden von Verbindungen jedesmahl ein Theil Wärmestoff abgeschieden wird, wenn die Wirksamkeit des Wärmestoffs immer die Ausdehnung der Körper zu ihrer unmittelbaren Folge hat, und wenn sie ihre Anlage zur Ausdehnbarkeit erhöht; so scheint es anfangs schwer zu begreifen, wie eine Vermehrung des Wärmestoffs die Verbindung des Sauerstoffs und Wasserstoffs, aus welcher sich eine große Menge desselben entfernen muß, bewirken könne, und wie es zugehe, daß nach Monge's Ausdruck *), durch Vermehrung der Dosis eines Auflösungsmittels, dessen Anhängigkeit an seine Basen vermindert werde.

Ich habe von Monge selbst eine Erklärung entlehnt, die mir diese Schwierigkeit zu lösen scheint **). Der Druck vermehrt, indem er die Massentheilchen zweier Gasarten einander näher bringt, ihre wechselseitige Einwirkung, er
kann

*) Mém. de l'Acad. 1783. Man sehe auch Crell's chem. Ann. Jahrg. 1789. B. 2. S. 68.

**) Ebendaselbst 1788.

Kann so weit getrieben werden, daß er die Verbindung zur Folge hat: nun erleidet derjenige Theil eines Gases, der zuerst die Wärme aufnimmt, eine desto größere Ausdehnung, je stärker die Hitze ist, er muß mit großer Kraft die noch nicht zu eben derselben Temperatur gelangten Theile desselben zusammendrücken, und er veranlaßt dadurch ihre Verbindung mit einander; der Wärmestoff aber, der sich nun auf eine noch weit höhere Temperatur erhebt, bringt vermittelt der hierdurch entspringenden Spannung eine weit größere Gegenwirkung hervor, so daß derjenige Theil, der sich vorher bloß ausgedehnt hatte, nun ebenfalls selbst eine Verbindung eingehen muß.

Der Wärmestoff würde demnach bloß durch die Ausdehnung in einen Theile des Gases einen Druck auf den weniger erhitzten Theil bewirken; der Gesamterfolg aber würde von der durch die Verbindung verursachten plötzlichen Annäherung der Massentheilchen zu einander herrühren, wie er von eben dieser Ursache beim Stöße sowohl der festen als auch derjenigen Körper herrührt, worin sich Substanzen befinden, deren Verbindung nur einer geringen Ursache bedarf und die sich gleichsam an der Gränze ihres jetzigen und eines neuen Zustandes befinden.

Trembley hat gegen diese Erklärung Einwendungen gemacht, *) die, meiner Meinung nach, bloß von der Dunkelheit herrühren, womit ich sie vorgetragen hatte. „Wie kann denn, sagt er, der Wärmestoff zu gleicher Zeit die Ausdehnbarkeit und den Zusammendruck, und oben-

*) Mém. de Berlin, 1797.

„drein einen solchen Zusammendruck bewirken, wodurch er sich selbst aus denen Aggregaten, die er mit dem Sauerstoff gebildet hatte, verjagt? Im ersten Falle läßt man ein neues und unbekanntes Mittel zu, welches in der Theorie vergessen worden ist, und ihre Unzulänglichkeit beweiset; im zweiten läßt man den Wärmestoff so ungleiche und so entgegengesetzte Wirkungen hervorbringen, daß man sich gar keine Vorstellung davon machen kann, und fällt dadurch wieder in eben denselben Fehler, den man der phlogistischen Theorie so vielfach vorgeworfen hat.“

Trembley hat demnach seinen Einwurf gegen die Voraussetzung gerichtet, daß der Wärmestoff zu gleicher Zeit die Ausdehnbarkeit vermehre und einen Zusammendruck hervorbringe, durch welchen er sich selbst aus der Verbindung, die er bilde, verjage; allein dieß habe ich nicht sagen wollen.

Die plötzliche, in einem Theil der beiden vermischten oder bloß in einander aufgelöseten Gasarten, hervorgebrachte Ausdehnung verursacht, nach der von mir für annehmlich gehaltenen Erklärung, einen verhältnißmäßigen Zusammendruck in dem noch nicht bis zu dieser Temperatur gekommenen Theil und bringt dadurch die Verbindung der beiden Bestandtheile hervor.

- 1) Daß Zusammendrücken befördert die Verbindung einer gasartigen Substanz vermöge der bewirkten Annäherung zwischen den chemisch wirksamen Theilen: so vermehrt man z. B. mittelst desselben die Auflösung des kohlensauren Gases im Wasser, und ein weit stärkerer Druck kann auf Verbindungen, die sich weit schwerer bilden, eine wirksame Kraft äußern.

2) Es ist eine Thatsache, daß der Druck Verbindungen zu bewirken vermag, die von Verpuffung oder Ausschcheidung des Wärmestoffs begleitet sind; denn er allein verursacht die Verpuffung des mit entzündbaren Substanzen vermischten oxydirt salzsauren Kali, so wie die Verpuffung des Knallgoldes, Knallsilbers, und Knallquecksilbers. Dazu ist es also hinreichend, wenn die Ausdehnung in einem Theile des Gases schneller erfolgt, als die Mittheilung der Temperatur an dem andern Theil.

3) Man kann es nicht bezweifeln, daß das Verpuffen eine nach und nach erfolgende Wirkung ist, und daß also die in dem einen Theile bewirkte Ausdehnung den von mir angenommenen Druck gegen einen benachbarten Theil verursachen kann.

Howard hat durch diesen Umstand sehr gut die Verschiedenheiten in der Kraftäußerung des gewöhnlichen Pulvers und der übrigen Knallpulver erklärt *).

Man sieht demnach, wie die Elektricität nach den jedesmaligen Umständen zwei entgegengesetzte Erfolge hervorbringen kann (135): sie wird das Wasser vermöge der mit ihrer Wirksamkeit verbundenen Ausdehnung zerlegen; aber eben diese Ausdehnung wird im Stande seyn, dasselbe von neuem zu bilden, wenn sie sich in einer Mischung von Wasserstoff- und Sauerstoffgas ereignet: die in einem Theil hervorgebrachte Ausdehnung wird nämlich durch Druck auf die übrigen einwirken; und dies stimmt auch mit den von

*) Philos. Trans. 1800.

holländischen Chemikern angestellten *) und von Silvester und Chappe, so wie von Tennant wiederholten überein.

Z w e i t e s K a p i t e l.

Von der abgeleiteten Verwandtschaft.

178. Die ausdehnnsamen Substanzen erleiden eine mehr oder minder große Zusammenziehung, wenn sie eine Verbindung eingehen; aber die Eigenthümlichkeiten dieser Verbindung hängen größtentheils von dem Zustande ab, in welchen sie dadurch gebracht sind: zuweilen äußern sie ihre Wirksamkeit wie eine einfache Substanz; unter andern Umständen hingegen zersetzen sie sich, und ihre Bestandtheile bilden neue Verbindungen, deren Eigenschaften wiederum von dem Zustande der ausdehnnsamen Substanzen, woraus sie bestehen, abhängig sind; so daß die Substanzen in die Verbindungen eigene Anlagen hineinbringen, vermöge deren ihre besondere Constitution **) bestimmt und dadurch mehr oder minder zu der Wirksamkeit, die sie äußern können, beigetragen wird.

Die chemische Wirksamkeit derjenigen Substanzen, die in ihrer Zusammensetzung einen von Natur ausdehnnsamen Bestandtheil enthalten, erleidet demnach durch die Constitutionveränderungen: eigene Modificationen: man muß daher

*) Journ. de Phys. Tom XXXV. Gren's Journ. der Phys. B. 2. S. 130. Crell's chem. Ann. 1796. B. 2. S. 291.

**) Man sehe oben S. 5 und 6.

die Bedingungen derselben und ihren characteristischen Unterschied von solchen Substanzen bestimmen, die ihre Constitution nicht merklich verändern, außerdem werde ich in diesem Kapitel die Verschiedenheiten vergleichen müssen, wodurch sich die Zerlegung dieser Substanzen auszeichnet.

Eine abgeleitete Verwandtschaft heißt bei mir diejenige, deren Wirksamkeit von mehreren Verwandtschaften in einerlei Substanz herrührt, indem diese als ein Ganzes dieselbe äußert; dagegen bezeichne ich die Verwandtschaften der Theile, woraus eine Substanz besteht, wenn dieselben für sich allein wirksam sind, mit dem Namen der Grundverwandtschaften (Elementar-Verwandtschaften). Wenn sich z. B. die aus Sauerstoff und Stickstoff bestehende Salpetersäure mit dem Kali verbindet, so wirkt sie auf dasselbe, vermöge einer abgeleiteten Verwandtschaft des Sauerstoffs und Stickstoffs: wenn aber die Bestandtheile sich trennen, um andere Verbindungen einzugehen, so treten die Grundverwandtschaften in die Stelle der abgeleiteten. Da die chemische Wirksamkeit wechselseitig ist; so nenne ich die Verwandtschaft einer einfachen Substanz zu einer zusammengesetzten, deren Zusammensetzung aber dadurch nicht verändert wird, ebenfalls eine abgeleitete.

179. Wenn das Wasser eine salzige Verbindung auflöst, ohne den respectiven Sättigungszustand derselben zu verändern, und wenn es, in welcher Verhältnismenge man es auch darauf einwirken lassen mag, keine Veränderung darin hervorzubringen im Stande ist, so kann man wohl sagen, daß die wechselseitige Einwirkung der salzigen Substanz eine abgeleitete ist: und dieses kommt daher, weil die Bestandtheile der Verbindung von dem Zustande der Sättigung

noch entfernt sind, so daß der ihnen noch übrige unbefriedigte Theil ihres wechselseitigen Bestrebens gegen einander noch beträchtlicher als die Einwirkung ist, welche das Wasser gegen den einen Bestandtheil stärker als gegen den andern äußert. Wenn aber das Wasser auf schwefelsaures oxydirtes Quecksilber einwirkt; so bringt es eine Scheidung der Bestandtheile hervor, es verändert nach seiner Menge und nach der Temperatur, wovon es unterstützt wird, den Zustand der Verbindung: in diesem Falle muß man alle zu dem Resultate mitwirkenden Kräfte einzeln vergleichen: man kann hier das Wasser nicht mehr für ein bloßes Auflösungsmittel ansehen *).

Die eben erwähnte Art von abgeleiteter Verwandtschaft, die den eigentlich sogenannten Auflösungsmitteln zukommt, bedarf hier keiner besondern Untersuchung: man darf hier nur bemerken, ob ein Auflösungsmittel wirkt, ohne den Zustand der Verbindung zu ändern; oder ob durch eine verhältnißmäßig stärkere Einwirkung die vorigen Verhältnisse zwischen den Bestandtheilen der Verbindung aufgehoben werden. Im ersten Fall ändert die tropfbare Flüssigkeit den Zustand der Kräfte nicht merklich, sie verschafft ihnen bloß durch Mittheilung der Tropfbarkeit das Vermögen sich zu äußern, und im zweiten führt sie, indem sie den Zustand der Verbindung abändert, zwar ein anderes Resultat durch die von ihr geäußerte Kraft herbei: doch ändert sie die Kräfte nicht merklich, die vor ihrer Dazwischenkunft thätig

*) Man sehe Berthollet über die Geseze der Verwandtschaft. (Berlin 1802) S. 88. F.

waren: anders verhält es sich, wenn die Bestandtheile beim Uebergange in andere Verbindungen ihren Zustand ändern; alsdann erleiden die in Wirksamkeit befindlichen Kräfte eine Umwandlung, welche man besonders bemerken und in ihrer Ursache und Wirkungen betrachten muß.

180. Die Wirksamkeit einer Substanz hängt von der Stärke ihrer Verwandtschaft und von ihrer im Wirkungsraum befindlichen Menge ab: wenn also die einem Körper im freien Zustande zukommende Ausdehnbarkeit durch die Einwirkung einer andern Substanz überwältigt ist, wenn jener sich dadurch in einem sehr verdichteten Zustande befindet, und wenn die von ihm gebildete Verbindung tropfbar ist; so besitzt er nun auch alle Eigenschaften tropfbarer Flüssigkeiten und kann mit einer viel größeren Masse wirken.

Indessen ist die Wirkung seiner Verwandtschaft um so viel verringert, als er durch die eingegangene Verbindung gesättigt ist; allein diese Folge ist oft weit geringer bei der abgeleiteten Verwandtschaft, als der durch die Verdichtung erlangte Zuwachs an Energie. Außerdem kann die Substanz, womit er sich verbunden hat, wenn dieselbe erst tropfbar geworden ist, obgleich auch ihre Wirksamkeit um so viel geschwächt ist, als sie davon gegen den gasartigen Bestandtheil äußert, doch durch den Vortheil der Tropfbarkeit mehr gewonnen haben, als sie durch die Verbindung einbüßt, und in so fern die Wirksamkeit der gasartigen Substanz unterstützen.

Man sieht hieraus, wie der Schwefel und der Phosphor, durch Verdichtung des Sauerstoffs, Verbindungen bilden können, die so kräftig auf die Alkalien wirken, und

deren Eigenschaften vorzüglich vom Sauerstoff herrühren, den vorher im gasartigen Zustande seine Ausdehnbarkeit an aller Verbindung mit Alkalien hinderte.

181. Man darf aber aus dem Vorigen keinesweges schließen, daß alle Kraftäußerungen eines gasartigen Körpers immer desto mehr an Energie gewinnen, je mehr er verdichtet ist; sondern man muß hier zwei Umstände unterscheiden, die Verdichtung von der einen, und die durch die erlittene Sättigung bewirkte Schwächung der Verwandtschaftskraft von der andern Seite.

Je stärker die Verdichtung ist, desto größer ist auch unter sonst gleichen Umständen der durch die Sättigung erlittene Verlust; man muß also in einer Verbindung desto weniger von den Eigenschaften antreffen, die von der Verwandtschaft einer gasartigen Substanz herrühren, je stärker der Grad von Verdichtung ist, den sie dabei angenommen hat.

Die schweflichte Säure enthält eine geringere Menge von Sauerstoff, als die Schwefelsäure; aber er ist in jener weniger verdichtet: daher ist sie flüchtiger, und verläßt nicht leicht ihren gasförmigen Zustand, auch hat man sie deshalb für weit schwächer als diese gehalten; allein sie besitzt die Eigenschaften der Säure in einem höheren Grade: denn wenn man schweflichtsaures Kali dem Sauerstoffgas aussetzt; so saugt es eine ansehnliche Menge davon ein, und das ganze schweflichtsaure Salz verwandelt sich in schwefelsaures, ohne daß irgend eine Veränderung im Sättigungszustande, oder irgend eine Entbindung erfolgt, wo von ich mich durch Anstellung des Versuchs in einem mit

Sauerstoffgas gefüllten Recipienten über Wasser versichert habe.

Ich will bei dieser Gelegenheit anmerken, daß man bei den angegebenen Schätzungen über die Verhältnismengen der Säure und des Alkali in den schweflichtsauren und schwefelsauren Verbindungen in einen Irrthum gerathen seyn muß, wenn man die Verhältnismengen der schweflichten Säure in den ersten für größer angegeben hat, als die Verhältnismengen der Schwefelsäure in dem letzten.

Wenn man eine schweflichtsaure Verbindung im Feuer behandelt; so sublimirt sich Schwefel, es entwickelt sich sogar schwefelichtsaures Gas und der Rückstand ist eine schwefelichte Verbindung. *) Dieß hatte mich auf den Gedanken gebracht, daß in der Schwefelsäure, die mit dem Kali verbunden bleibt, weniger Schwefel zurückbliebe: **) allein ein Theil des Kali ist überschüssig, und befindet sich im Zustande einer Schwefelleber, so daß die Folgerung, die ich aus diesem Versuche gezogen hatte, nicht ganz richtig ist.

Wenn man aus dem salpetersauren Kali einen Theil Sauerstoff entbunden hat: so löst es sich hernach leicht im Wasser auf, und die Auflösung giebt, wie Gay Lussac erwiesen hat, kein Zeichen von Alkalität; indessen entbindet sich, wenn man eine Säure darauf gießt, viel Salpetergas; aber man muß die Einwirkung der Hitze nicht zu lange fortsetzen, weil sich alsdann die salpetrische Säuren selbst zu zersetzen anfangen und sich dadurch Alkalität ein-

*) Man sehe CrelI's chem. Ann. 1789. B. I. S. 330.

**) Mém. de l'Acad. 1782.

finden würde; die salpetrichte Säure hat also eben so viel Acidität, als die Salpetersäure.

Das oxydirtsaure Kali läßt bei Einwirkung der Wärme sein sämtliches Sauerstoffgas fahren, und dennoch bleibt das übrige noch vollkommen neutral, ob man gleich das Gegentheil behauptet hat.

Man kann nicht daran zweifeln, daß sich die phosphorichtsauren Verbindungen eben so in phosphorsaure, wie die schwefelichtsauren in schwefelsäure verändern, ohne daß eine Veränderung im Sättigungszustande vorgeht.

182. Diese Thatsachen beweisen, daß sich die saure Eigenschaft, welche darin besteht, bestimmte Mengen von Alkali zu sättigen, nicht mit der Menge von Sauerstoff, die sich mit einem Substrat vereinigt, in geradem Verhältniß befindet; sondern daß er bei gleicher Menge desto weniger Acidität giebt je mehr er verdichtet ist, oder eine je stärkere Einwirkung er erlitten hat; weil sich die saure Eigenschaft, die er nur durch den noch frei gebliebenen Theil seiner Verwandtschaftskraft mittheilt, nach dem Maaße dieser Einwirkung geschwächt findet.

Allein seine von der Verdichtung herrührenden Eigenschaften sind in der Schwefelsäure weit stärker: er erlangt ein weit beträchtlicheres specifisches Gewicht, er kann folglich die Cohäsionskraft anderer Substanzen leichter überwinden (49), und er widersteht seiner Zerlegung weit kräftiger.

Man kann dieses Verhältniß der Wirksamkeit zwischen der Acidität und der Verdichtung des Sauerstoffs nur alsdann behaupten, wenn das Substrat dasselbe ist, aber nicht wenn man ihn in seinen verschiedenen Verbindungen vergleicht; weil die Eigenschaften des Substrats selbst zu der

Einwirkung, die er auf die Alkalien äußert beitragen, und seine Wirkungen gewissermaßen modificiren können. Schwefel und Phosphor liefern uns hiezu ein Beispiel: beide haben fast einerlei specifisches Gewicht: der Phosphor wirkt weit kräftiger als der Schwefel auf den Sauerstoff, so daß sich dieser in größerer Menge und mehr verdichtet in der Verbindung mit jenem befindet; daher hat auch die Phosphorsäure ein weit größeres specifisches Gewicht und weit mehr Feuerbeständigkeit als die Schwefelsäure: wenn indessen die zur Bestimmung der Verhältnißmengen angestellten Versuche genau gewesen sind; so findet man, daß der Sauerstoff eine größere saure Wirkung in der Phosphorsäure als in der Schwefelsäure hervorbringt: 100 Theile Schwefelsäure enthalten nach Chenevix's Versuchen, die von Thenard's Schätzungen wenig abweichen, *) 38 wägbare Theile Sauerstoff, und nach Lavoisier enthalten 100 Theile Phosphorsäure 60 Theile Sauerstoff. Nun neutralisiren 100 Theile Schwefelsäure oder 38 Theile Sauerstoff 70 Theile Kalk, **) und hundert Theile Phosphorsäure oder 60 Theile Sauerstoff: dagegen 174 Theile Kalk; ***) indessen hat vielleicht ein eigener Umstand hierbei eine unrichtige Angabe veranlassen können: ich habe bemerkt, daß der phosphorsaure Kalk beim Niederschlagen einen Ueberschuß von Kalk mit sich nimmt, so daß vielleicht

*) Bibl. Britan. Tom XVIII.

**) System des Conn. Chim. Tom III. p. 30. (Wolffs Auszug I. 375.)

***) Ebendas. p. 247. (Wolffs Auszug I. 503.)

der von Wauquelin erhaltene phosphorsaure Kalk mehr als den zum Neutralisiren erforderlichen Kalk bei sich gehabt haben mag, und man möchte vielleicht finden wenn man den Versuch mit einer genau im neutralen Zustande befindlichen Verbindung anstellte, daß der Sauerstoff dem Phosphor bei seinem Verbinden mit ihm, die sauern Eigenschaften in geringerem Grade mittheilt, als dem Schwefel bei seiner Verbindung mit diesem. *)

183. Durch Anwendung der durch diese Beobachtungen bestätigten Grundsätze auf die verschiedenen Verbindun-

*) Das Mißtrauen, welches Berthollet selbst, gegen die hier angeführten Mischungsverhältnisse äußert, dürfte sehr gegründet seyn. Buchholz dessen Genauigkeit erprobt ist, findet daß 100 Theile Schwefelsäure, aus 57,5 Theilen Sauerstoff, und 42,5 Schwefel zusammengesetzt sind: Richter findet für eben den Fall 57,95 Sauerstoff, und 42,05 Schwefel an. Eine Uebereinstimmung die Aufmerksamkeit verdient. In Ansehung der Phosphorsaure wird Rose in einem der nächsten Hefte des Gehlen'schen allg. Journals der Chemie zeigen, daß Lavoisier den Gehalt derselben an Sauerstoff zu hoch angegeben hat. Ließe sich nun noch zeigen, daß, wie Berthollet vermuthet die Menge des Kalks der durch Phosphorsaure neutralisirt wird, zu hoch angegeben sey, so würden alle diese Thatsachen in sehr schöne Harmonie mit Berthollets Grundsätzen treten. Ich bemerke hier übrigens noch, daß die Zahl 174 im Text des Originals schon durch einen Schreibe- oder Druckfehler zu groß zu seyn scheint. Fourcroy giebt a. a. O. an, daß 100 Theile phosphorsaurer Kalk, aus 41 Theilen Phosphorsaure, und 59 Theile Kalk zusammengesetzt sind: wenn aber 41 Phosphorsaure, 59 Kalk sättigen, so können 100 Theile Säure nicht 174, sondern nur 144 Theile Kalk neutralisiren. F.

gen der ausdehnbaren Substanzen, kann man nach den Eigenschaften dieser Verbindungen den Sättigungsgrad, zu welchem sie dabei gelangt sind, beurtheilen. Daraus z. B. daß das Wasser keine Eigenschaft weder des Wasserstoffs, noch des Sauerstoffs zeigt, kann man den Schluß machen, daß beide Substanzen darin auf einem solchen Punkte mit einander verbunden sind, wo ihre wechselseitige Verwandtschaft die stärkste Wirkung äußert, und daß sie sich in einem ähnlichen Zustande befinden, wie die Bestandtheile eines Neutralsalzes, in welchem ebenfalls die sauren und die alkalischen Eigenschaften gebunden und latent geworden sind: zugleich sind sie bei ihrer Verbindung dergestalt verdichtet worden, daß ihr Umfang bis auf $\frac{1}{2000}$ eingeschränkt ist. Bei den Säuren bleiben die Eigenschaften des Wasserstoffs vorwaltend; bei den entzündbaren tropfbaren Flüssigkeiten bleiben es die Eigenschaften des Wasserstoffs; so daß bei jenen der Sauerstoff, bei diesem der Wasserstoff zu einem geringeren Sättigungsgrade, als im Wasser gelangt ist.

Nach diesen Bemerkungen finden wir bei den gasförmigen Verbindungen ähnliche Eigenschaften, wie bei den Verbindungen zwischen Säuren und Alkalien. Durch die Sättigung werden die auszeichnenden Eigenschaften beider Gasarten gebunden; doch können auch die Eigenschaften des einen nicht völlig neutralisirt seyn, wie bei den gesäuerten oder alkalischen Salzen, und alsdann behält die Verbindung die unterscheidenden Eigenschaften des einen Bestandtheils: dieß geschieht bei den Säuren, die ihre Säurekraft vom Sauerstoff haben. Der Einfluß desselben ist desto kräftiger, je weniger er gesättigt ist: daher behält er eben so viele Sättigungs-Capacität in der schwefelichten, als in

der Schwefelsäure, ob ihn gleich jene in einer geringeren Verhältnismenge enthält. Doch muß er zu diesem Behuf eine hinlängliche Auflöslichkeit im Wasser erlangt haben, um in einem gehörigen Grade der Concentration wirken zu können; denn wenn er nicht hinlänglich verdichtet werden könnte, so würde er durch seinen Zustand der Ausdehnung eben so viel verlieren, als er durch die Schwäche der Verbindung gewonnen hätte, wie man es an dem oxydirten salzsauren Gas sieht. Kurz, man muß bei den Gas-Verbindungen, wie bei den Verbindungen zwischen Säuren und Alkalien, die Folgen der Verdichtung von den Folgen der Sättigung unterscheiden.

184. Nach diesen allgemeinen Betrachtungen über die Gasverbindungen, wollen wir die abgeleitete Wirksamkeit dieser Verbindungen, nebst den Abänderungen untersuchen, denen sie unterworfen ist.

So lange eine Substanz vermöge einer abgeleiteten Kraft wirkt, ändert sich der respective Zustand ihrer Bestandtheile nicht. Man darf also z. B. eine Mischung von Salpetersäure und Schwefelsäure in Wasser keinesweges als eine Auflösung von Sauerstoff, Stickstoff und Schwefel ansehen, und so muß man stets in Rücksicht auf solche Substanzen verfahren, die bei ihrer Verbindung nicht merklich ihre Constitution ändern; sondern man muß in dieser Mischung die Salpeter- und die Schwefelsäure, so lange sie ihre Constitution behaupten, als zwei einfache Substanzen betrachten.

Wenn eine zusammengesetzte Substanz, indem sie mit abgeleiteter Kraft wirksam ist, in eine Verbindung tritt; so wird dadurch in eben dem Maaße, als sie an Sättigung

gewinnt, die Vereinigung zwischen ihren Bestandtheilen befestigt: so vermag z. B. das Eisen welches sonst die Salpetersäure leicht zersetzt, dieses nicht mehr, so bald sie mit Kali verbunden ist; und die oxydirte Salzsäure, die ihren Sauerstoff sonst so leicht abtritt, hält ihn in dem oxydirt-salzsäuren Kali weit fester an sich.

Das Gegentheil geschieht, wenn man statt einer sättigenden Substanz, wodurch die abgeleitete Verwandtschaft Verstärkung erhält, eine solche hinzuthut, die zur Erzeugung einer Verbindung hinstrebt, in welche ein einzelner Bestandtheil von jener eintreten soll. Wenn man z. B. Schwefelsäure zu einer Mischung von Wasser und Eisen bringt, so befördert sie die Zerlegung des Wassers, weil sie eben so wie der Sauerstoff (im Wasser) nach einer Verbindung mit dem Metalle strebt, und durch die Vereinigung dieser beiderseitigen Kräfte wird die Zerlegung des Wassers entschieden: in dieser Vereinigung der Kräfte bestehn die Wirkungen der sogenannten vorbereitenden Verwandtschaft. *)

Der Wärmestoff schwächt oder zerstört, eben vermöge seines Bestrebens den verdichteten Substanzen die Ausdehnbarkeit wieder zu verschaffen, die Vereinigung, von welcher die abgeleitete Verwandtschaft abhieng, und stellt, entweder durch seine Wirksamkeit allein, oder durch Beihülfe andrer Verwandtschaften, die Grundverwandtschaften wieder her. Wenn man z. B. das salpetersaure Kali einer starken Hitze aussetzt, so wird die Salpetersäure wieder in Sauerstoff-

*) Man vergleiche hierbei Berthollet über die Gesetze der Verwandtschaft (Berlin 1802.) S. 167 — 170. F.

und Stickstoffgas verwandelt: wenn es bei einer weit geringeren Hitze mit Eisen, Schwefel oder Kohle in Berührung gebracht wird, so wird sie zerstört und die Verbindungen des Sauerstoffs treten in den sich bildenden Verbindungen an ihre Stelle. Man sieht also, daß die Wärme, die sich bei so vielen Vorgängen z. B. beim bloßen Mischen von Wasser und Schwefelsäure, entbindet, bei den jedesmaligen Erscheinungen sehr kräftig mitwirken kann.

185. Wenn eine fremde Substanz mit einer stärkeren Kraft auf einen der Bestandtheile einwirkt, als in diesem das Bestreben vorhanden ist, sich in seiner vorigen Zusammensetzung zu behaupten, so bewirkt sie seine Ausscheidung: da aber ihre Einwirkung nach dem Maaße ihrer Sättigung schwächer wird, und hingegen die Substanz, welche den dieser Einwirkung ausgesetzten Bestandtheil an sich zu behalten strebt, ihr um desto kräftiger entgegen wirkt, je mehr sich seine Verhältnismenge verringert, so können diese beiden entgegengesetzten Kräfte in einen Zustand des Gleichgewichts gelangen, der nur durch eine Veränderung in den Massen oder in der Temperatur abgeändert werden wird; doch muß man hierbei noch auf den Umstand achten, daß sich die chemische Wirksamkeit zuweilen erst in einer geräumigen Zeit erschöpft: wenn aber eine aus gewissen Verhältnismengen entstehende Verbindung die Gasform annimmt; so entfernt sie sich, ehe die entgegengesetzte Substanz ihre Wirksamkeit gegen einen der Bestandtheile völlig erschöpft hat; so daß man eine falsche Vorstellung von den entgegengesetzten Kräften erhalten würde, wenn man die beiden sich trennenden Verbindungen als einen festen Maassstab für die sie erzeugenden Kräfte ansehen wollte.

186. Wenn die Grundverwandtschaften an der Stelle der abgeleiteten in Wirksamkeit treten, so ereignet es sich oft, daß ein Theil der zusammengesetzten Substanz vermöge einer abgeleiteten Verwandtschaft auf einen Theil der Zerlegung wirkt, und so vermittelt der Verbindung, die er damit einzugehen strebt, theils die Zerlegung befördert, theils auch vor seiner eignen Zerlegung geschützt wird. So wird in den meisten Fällen, wo ein Metall auf die Salpetersäure wirkt, nur ein Theil derselben zerlegt, und der andere tritt in Verbindung mit dem Dryd: wahrscheinlich verursacht die Entfernung diese Ungleichheit in der Einwirkung, so daß der dem Metall zunächst befindliche Theil der Säure zerlegt wird, während sich der entferntere mit dem Dryd verbindet.

Man sieht also, daß die Mengen der zur Wirksamkeit gelangenden Substanzen, daß die Temperatur so wohl nach ihrer anfänglichen, als nach ihrer in der Folge eintretenden Höhe, daß die abgeleitete Wirksamkeit des einen Theils der zusammengesetzten Substanz, daß der von gewissen Verhältnismengen der in Verbindung tretenden Theile abhängige Dichtigkeitszustand (Constitution) in die Resultate der Einwirkung zweier Substanzen, selbst alsdann schon eine unbestimmbare Mannigfaltigkeit bringen können, wenn nur eine von ihnen zusammengesetzt ist: das sieht man z. B. an der gegenseitigen Wirksamkeit der Salpetersäure und eines Metalls, woraus Gasarten, Dryde, mancherlei salpetersaure Verbindungen und selbst Ammonium zum Vorschein kommen können, wodurch denn alle übrige Erzeugnisse wieder mannigfaltig abgeändert werden.

187. Aus den vorigen Bemerkungen erhellet, um wie viel veränderlicher die chemische Wirksamkeit in solchen Substanzen ist, in deren Zusammensetzung sich gasförmige Bestandtheile befinden, als in solchen, die aus feuerbeständigen Bestandtheilen zusammengesetzt sind, und wie viel uns an der Kenntniß der chemischen Eigenschaften und der Erscheinungen, wozu sie mitwirken, mangelt, wenn wir uns bloß auf die Bestimmung ihrer Bestandtheile und selbst ihrer Verhältnißmengen einschränken.

188. Um die von dem Aggregatsstande der Substanzen herrührende Ungleichheit in ihrer Wirksamkeit deutlich zu machen, wollen wir die Eigenschaften, die sie in verschiedenen Zuständen zeigen, unter einander vergleichen.

So lange die Massentheilchen des Schwefels der Cohäsionskraft unterworfen sind, vermag er nicht den Widerstand der Ausdehnbarkeit im Sauerstoffgas zu überwinden; verliert er aber vermittelst eines Alkali seine Cohäsion, so kann er eine weit kräftigere Wirksamkeit äußern: er befindet sich dann in eben demselben Fall, als wenn die Wärme die Wirkung seiner Cohäsion aufgehoben hätte: er kann sich also mit dem Sauerstoff so weit verbinden, bis dessen Widerstand eben so groß, als die ihm noch übrig gebliebene Wirksamkeit ist: zwar schwächt das Alkali sein Streben nach der Verbindung mit dem Sauerstoff in eben dem Maße, als es selbst auf ihn einwirkt; aber es bringt selbst eine Neigung mit, eine Verbindung mit dem Sauerstoff einzugehen: diese Neigung blieb ohne Folgen, so lange es allein war, weil es den Widerstand der Ausdehnbarkeit nicht zu überwinden vermochte: das Resultat liefert nun eben denselben Erfolg, als wenn die Temperatur so weit

erhöht wäre, daß sich der Schwefel in Schwefelsäure verwandeln könnte.

Der Schwefel hat unter diesen Umständen bloß die freie Aeußerung einer Verwandtschaft wieder bekommen, die durch seine Cohäsionskraft gebunden gehalten war; anders verhält es sich mit der ausdehnbaren Flüssigkeit.

Wenn man Kohlensäure in Wasser auflöst, so wird sie ihrem Umfange nach sehr verdichtet, wie das specifische Gewicht dieses Wassers und besonders ihr Gewicht in den kohlensauren Alkalien nach Kirwan's Versuchen zeigt: ob sie nun gleich dadurch einen ihrem Sättigungsgrade verhältnißmäßigen Theil von Verwandtschaftskraft einbüßt; so ist es dennoch nicht auffallend, daß sie alsdann weit kräftigere Wirkungen als in ihrem ausdehnbaren Zustande hervorzubringen vermag: auch löset wirklich das mit Kohlensäure geschwängerte Wasser den kohlensauren Kalk auf, der auf die freie Kohlensäure keine weitere Einwirkung äußert, und eine starke Cohäsionskraft besitzt, ja das Wasser kann sogar, vermöge dieser kohlensauren Verbindung, eine weit größere Menge von Kohlensäure verschlucken: eben diese Kohlensäure hätte sich indessen nicht, selbst mit dem Kalk, ohne Beihülfe des Wassers verbinden können; ist sie aber einmahl durch den Kalk verdichtet, so ist ihre Verwandtschaft so mächtig geworden, daß sie von ihm nicht anders, als (in einer sehr erhöhten Temperatur) durch Beihülfe des Wassers, welches alsdann selbst, vermöge seiner durch die Wärme erhaltenen Ausdehnbarkeit wirkt, getrennt werden kann *).

*) Verstehe ich den Verfasser richtig, so ist seine Meinung, daß die mit der Kalkerde verbundene Kohlensäure selbst in der

Der Schwefel hat an Nachdruck in seiner Wirksamkeit durch Aufhebung seiner Cohäsionskraft, die Kohlensäure hingegen durch Verdichtung ihres Umfangs gewonnen. Da nun der letzte Umstand bei den Verbindungen, worin Kohlensäure fixirt wird, in unbestimmbar mannigfaltigen Graden eintreten kann; so ergiebt sich daraus, daß auch die Wirksamkeit ihrer Verwandtschaft eben so ungleich in ihnen seyn kann.

Die Wirksamkeit des Wassers ist unter den meisten Umständen, im Vergleich mit der Wirksamkeit der Salpetersäure, sehr schwach; indessen erhält doch diese Säure von jenem ihre stärkste Wirksamkeit, da sie sonst im gasförmigen Zustande bleiben und nur salpetersaurer Dampf seyn würde: ihre durch jenes Hülfsmittel einander näher gebrachten Bestandtheile gewinnen dadurch eine große Kraft, und so bald sie sich mit einer Grundlage verbunden hat, wird dieses Wasser ihr unnütz, es kann verjagt werden, ohne daß die Säure aufhört, den neuen von jener Verbindung herrührenden Zustand zu behaupten, bis endlich die Wärme eine hinreichend starke Ausdehnung hervorgebracht hat, um der gegenseitigen Einwirkung ihrer Bestandtheile und der Wirksamkeit der Grundlage, womit sie vereinigt waren, das Gleichgewicht zu halten.

Glühhiße nur durch Mitwirkung des Wassers getrennt werden könne, welches durch die Hiße eine überwiegende Ausdehnbarkeit erhält, und beim Entweichen durch seine Verwandtschaft zur Kohlensäure die Abscheidung derselben befördert. Auf diese Art, glaube ich, löst sich der Widerspruch, der in dieser Stelle zu seyn scheint.

189. Der Sauerstoff kann daher in seinen Verbindungen durch Beihülfe seiner Verdichtung eine große Kräftigkeit gewinnen: aber der Grad derselben hängt außerdem von dem Grade seiner Sättigung und von der Mitwirkung der mit ihm verbundenen Substanz ab.

Ist die Sättigung nur geringe, so kann den durch die Verdichtung gewonnene Vortheil so groß seyn, daß man die Wirkung der Sättigung nicht erst durch die Wärme aufzuheben braucht, um eine Verbindung, die mit dieser Substanz sonst in ihrem ausdehnungsfähigen Zustande nicht erzeugt werden könnte, jetzt unmittelbar hervorzubringen: dieß bemerkt man an der oxydirten Salzsäure, die das Ammonium zerlegt; der Sauerstoff und Wasserstoff vereinigen sich, ob sie sich gleich beiderseits in einer Verbindung befanden. Es leidet aber eine von beiden Substanzen eine neue Sättigung, wird z. B. das Ammonium mit der Salzsäure verbunden, so kann die Vereinigung des Sauerstoffs mit dem Wasserstoff unter eben denselben Umständen nicht mehr Statt finden; im Gegentheil wirkt eine Substanz, die sich mit einem der Bestandtheile zu verbinden strebt, in entgegengesetzter Richtung mit der abgeleiteten Verwandtschaft, sie sucht dieselbe aufzuheben und unterstützt dadurch die Wirksamkeit der Wärme: so daß diese alsdann weniger stark seyn darf, um diese Aufhebung zu bewirken.

Eben dadurch, daß eine Verbindung die wechselseitige Einwirkung der Bestandtheile durch eine neue Verdichtung erhöht, befestigt sie die Vereinigung dieser Bestandtheile, so wie umgekehrt die Wärme durch Ausdehnung diese wech-

felseitige Einwirkung schwächt und zuletzt ihre Wirkung aufhebt.

Auf diese Weise beschleunigt eine Substanz, durch ihr Zusammenwirken mit der Wärme, die Zerlegung einer Verbindung, deren einer Bestandtheil ausdehnbar ist. Wenn z. B. die Kohle mit salpetersaurem Kali verpufft, so bedarf dieses nicht einer so hohen Temperatur zur Trennung seiner Bestandtheile, als wenn es allein wäre: die Verwandtschaft der Kohle zum Sauerstoff unterstützt die Einwirkung der Wärme, um den Sauerstoff vom Stickstoff zu trennen. So bald aber diese Trennung vorgeht, ist der mit den Kohlentheilen in Verbindung tretende Sauerstoff eben denselben Bedingungen unterworfen, als wenn das Sauerstoffgas unmittelbar in diese Verbindung getreten wäre: sein ganzer Ueberfluß an Wärmestoff wird unter beiden Umständen ausgeschieden: mit der Kohlensäure verhält es sich eben so: die Grundverwandtschaften sind in die Stelle der abgeleiteten Verwandtschaft getreten; oder es hat sich vielmehr eine neue abgeleitete Verwandtschaft gebildet.

Eine brennbare Substanz wird die Zerlegung eines Körpers, worin Sauerstoff enthalten ist, desto mehr beschleunigen, je größer ihr Bestreben nach Vereinigung mit dem Sauerstoff ist, und je schwächer derselbe in der vorigen Verbindung zurückgehalten wird: sie wird also diesen Erfolg leichter mit dem oxydirt salzsauren, als mit dem salpetersauren Kali hervorbringen: ein sehr oxydirbares Metall wird geringere Hitze dazu nöthig haben, als ein wenig oxydirbares; ja beim Zusammentreffen günstiger Umstände wird der bloße Druck die Zerlegung zu bewirken vermögen.

190. Wenn man nicht auf die Ungleichheit in der Wirksamkeit einer Substanz nach ihrer Constitution unter den jedesmaligen Umständen ihrer Aeusserrung Rücksicht nimmt; so kann man aus der Beobachtung ganz entgegengesetzte Folgerungen über die Verwandtschaftsgesetze ziehen. So findet man bei Betrachtung der Einwirkung der tropfbaren und festen Körper, daß die Wirksamkeit einer Substanz desto geringer wird, in je größerer Menge sie sich mit einer andern verbindet: richtet man aber seine Aufmerksamkeit auf die schwefelichte Säure in Vergleich mit der Schwefelsäure; so bemerkt man, obgleich der Schwefel in der ersten in größerer Verhältnismenge befindlich ist, und folglich nach der allgemeinen Theorie in jener den Sauerstoff kräftiger als in der letzten an sich halten sollte, daß dennoch das Gegentheil geschieht; denn das geschwefelte Wasserstoffgas, das Eisen, und mehrere Metalle, zerlegen die schwefelichte Säure durch Entziehung ihres Sauerstoffs, da sie doch auf die Schwefelsäure, unter eben denselben Umständen der Tropfbarkeit, keine Einwirkung äußern: eben so tritt das salpetrichtsäure Gas leichter als die Salpetersäure seinen Sauerstoff an die metallischen Substanzen ab. *)

Wenn ausdehnsame Substanzen aus dem Zustande der Verdichtung, in einen Zustand größerer oder geringerer Ausdehnung übergehn, nach Maaßgabe der Verbindungen, welche sie bilden, so bringen sie andere Anlagen in diese Verbindungen. Ihr Zustand bringt entgegengesetzte Wirkungen von denen hervor, die von ihrer Verdichtung her-

*) Systême des Con. Chimiq. Tom VI. p. 350.

rührten; daher entstehen nach den jedesmaligen Umständen bestimmte Verbindungen, die auch in Ansehung des Verdichtungszustandes und der Verhältnismenge der Bestandtheile ungleich sind. Diese ungleichen Verbindungen äußern, ihrer Constitution zufolge, eine eben so sehr von der vorigen verschiedene Wirksamkeit, als wenn sie aus ganz andern Bestandtheilen erzeugt wären: so zeigen die schwefelichte und die Schwefelsäure, diejenigen Umstände abgerechnet, wo sie in einander umgewandelt werden können, in ihren Verbindungen und ihrem Verhalten eben so viele Verschiedenheiten, wie zwei aus ungleichen Bestandtheilen zusammengesetzte Säuren.

191. Diese mancherlei Erscheinungen fügen sich unter die allgemeinen Gesetze, so bald man unter die zu ihrer Erzeugung mitwirkenden Ursachen die Folgen der Ausdehnbarkeit mitrechnet, welche sich theils den Verbindungen widersetzt, theils auch in die den Wirkungsraum gelangende Menge, im Verhältniß gegen die tropfbaren und festen Körper, die unter gleichem Umfange in größerer Menge wirksam sind, vermindert, und wenn man zugleich die Eigenschaften, die eine Substanz durch Verdichtung ihrer gasförmigen Bestandtheile erhält, von der Sättigung dieser Bestandtheile unterscheidet.

Nur weil man diese Folgen der Ausdehnbarkeit und der Anlagen zu derselben nicht in Betracht zog, hat man sie mit den Folgen der Verwandtschaft, die von den sie modificirenden Umständen unabhängig ist, verwechselt und den Auspruch gethan, daß die von Natur ausdehnbaren Säuren eine schwächere Verwandtschaft als die übrigen be-

faßen. Auch hat man deshalb, weil man die Folgen der Verdichtung nicht von den Folgen der Sättigungscapacität, dieses Maasses für die Einwirkung der Säuren auf die Alkalien, unterschied, die schwefelichte Säure für eine weit schwächere Säure als die Schwefelsäure gehalten, da doch eine gleiche Menge von jener eine größere Menge alkalischer Grundlage zu sättigen vermag. Endlich hat man mit Hintansetzung theoretischer Betrachtungen Folgen gezogen, die den aus andern Beobachtungen abgeleiteten widersprechen.

So hat man, obgleich mehrere Thatsachen im Wasserstoffe bei allen Temperaturgraden eine größere Anlage zur Verbindung mit Sauerstoff als im Kohlenstoffe beweisen und obgleich, bei einer gleichen Gewichtsmenge von beiden, jener eine größere Menge von Sauerstoff in höherem Grade sättigt, doch aus der Erfahrung, daß Wasser zerlegt wird, wenn man es der Wirksamkeit der Hitze aussetzt und als Dampf über Kohlen hin forttreibt, die Folgerung gezogen, Kohlenstoff habe mehr Verwandtschaft zum Sauerstoffe, als Wasserstoff. Hier wirken mehrere Umstände gemeinschaftlich zur Bestimmung des Resultats: der Wasserstoff trennt sich, um sich mit dem Kohlenstoff zu verbinden; so daß sich kohlenstoffhaltiger Wasserstoff bildet, und nicht bloß der Wasserstoff ausgeschieden wird: zu gleicher Zeit verbindet sich der Sauerstoff mit einem andern Theile der Kohle; aber so wohl Kohlen-Wasserstoff als Kohlenensäure besitzen große Neigung zur Ausdehnbarkeit, die um desto stärker wird, je höher die Temperatur steigt, und die Summe der Ausdehnung, wozu sie gelangen, ist weit größer als beim Wasser.

Der Phosphor zerlegt die Schwefelsäure, nicht aber die schwefelichte Säure: daraus schließt man, er könne die Schwefelsäure nur bis auf einen gewissen Punkt zerlegen, alsdann halte die in dem Maaße, wie der Sauerstoff abnehme, stärker gewordene Einwirkung des Schwefels der Verwandtschaft des Phosphors gegen den Sauerstoff das Gegengewicht, und die Verwandtschaft des ersten sey folglich stärker; allein man vergißt dabei die von mir (190) beigebrachten Bemerkungen, aus welchen erhellt, daß der Sauerstoff in der schwefelichten Säure leichter, als in der Schwefelsäure den Schwefel fahren läßt. Nur vermöge der Umstände also, die von der Cohäsionskraft des Phosphors und von der Flüchtigkeit der schwefelichten Säure herrühren, wirkt der Phosphor weniger auf die schwefelichte, als auf die Schwefelsäure, obgleich der Sauerstoff der letzten weit fester anhängt: die zur Verminderung der Cohäsionskraft im Phosphor erforderliche Wärme verstärkt die Ausdehnbarkeit der schwefelichten Säure; so daß sie sich der Einwirkung des Phosphors entzieht, da doch andere Substanzen von weit geringerer Wirksamkeit sie zu zersetzen vermögen.

192. Auf diese Art bringt die Anlage der von Natur ausdehnbaren Substanzen nach den Umständen, worin sie ihre Wirksamkeit äußern, eine große Verschiedenheit in dieselbe. So lange sie in einer Verbindung gehalten werden und nur eine den übrigen Substanzen gemeinschaftliche Verdichtung erleiden, muß man sie eben so wie jene betrachten, und die Raumveränderungen haben nur nach der größern oder geringeren Neigung zum festen Zustande auf sie Einfluß; so bald aber ihre Ausdehnbarkeit die Consti-

tution der Substanz ändert, modificirt sich ihre Wirksamkeit verhältnißmäßig: die Wärme verringert dadurch ihre abgeleitete Wirksamkeit: die vermöge einer abgeleiteten Kraft auf sie wirkenden Substanzen tragen zur Behauptung ihres Zustandes bei; diejenigen hingegen, die ihre Wirksamkeit mehr auf den einen als auf den andern Bestandtheil der Verbindung richten, unterstützen die Wärme bei der Aufhebung desselben: in diesem Falle treten dann die Grundverwandtschaften an die Stelle der abgeleiteten.

Anmerkungen

zum vierten Abschnitt.

Zwölfte Anmerkung.

Die von De Lue angestellten Versuche *) beweisen unwidersprechlich, daß die Menge von Dampf, die sich in einem leeren Raume bildet, eben so groß ist, als wenn dieser Raum voll Luft gewesen wäre.

Bei einem Thermometerstande von 65° Fahrenheit ($14\frac{2}{3}$ R.) erhöht das Maximum der Verdunstung im leeren Raum das Quecksilbers eines kleinen Manometers um einen halben Zoll, welches das Mittel aus mehreren Versuchen bei eben derselben Temperatur ist: wenn die Glocke mit trockener Luft angefüllt und diese nachher bis zur höchsten Feuchtigkeit gebracht wird, so wird das Barometer als Manometer angesehen, ebenfalls um einen halben Zoll steigen.

Er schließt aus einer großen Anzahl von Versuchen, die er mit seiner bekannten Genauigkeit angestellt hat, daß das Er-

*) Philos. Trans. 1793.

zeugniß der Verdunstung immer von einerlei Natur, nämlich daß es eine ausdehnsame Flüssigkeit ist, welche, sie mag allein oder sie mag mit Luft vermischt seyn, auf das Manometer durch Druck, auf das Hygrometer durch Feuchtigkeit wirkt; ohne daß irgend eine, wenigstens keine bis jetzt bemerkbare Verschiedenheit in ihr Statt findet, sie mag in Anwesenheit oder Abwesenheit der Luft hervorgebracht seyn.

Er zeigt ferner, daß das Haarhygrometer bei den der höchsten Feuchtigkeit nahe kommenden Graden unrichtig zeigt, wodurch die Bemerkungen, die ich mir in dieser Hinsicht erlaubt habe, bestätigt werden.

Aus der zwischen der Temperatur und der Verdunstung Statt findenden Uebereinstimmung schließt Deluc, daß diese bloß von der Einwirkung der Wärme herrührt: der Unterschied zwischen Verdunstung und Dampfbildung besteht nach ihm darin, daß bei dieser der Dampf den Druck der Atmosphäre auf das Wasser überwältigen muß, und daß sich bei jener der Dampf auf der Oberfläche des Wassers bei jeder Temperatur bildet, weil er dort einen stets für ihn überwindlichen Widerstand findet: er vermischt sich daselbst bloß mit der Luft und dehnt sich im Verhältniß mit seiner Menge eben so aus, als wenn es eine neue Menge Luft wäre.

Anmerkung des Herausgebers.

Zu S. 162. S. 310 B. 8.

Der ausdehnsame Dunst des kochenden Wassers enthält nach Watt (m. vergl. S. 94. S. 156) an gebundener Wärme 943° F., an freier Wärme von 60° an gerechnet $212^{\circ} - 60^{\circ} = 150^{\circ}$, also in Summa 1095° . F.

Fünfter Abschnitt.

Von den Gränzen der Verbindung.

Erstes Kapitel.

Von den Verhältnismengen der Bestandtheile in den Verbindungen.

193. Ich habe im Vorigen die Ursachen der Ausscheidung und Bildung der Verbindungen untersucht, und habe sie in den Wirkungen der Bestigkeit und der Ausdehnbarkeit gefunden: es ist noch eine wichtige Aufgabe zu lösen übrig, nämlich theils die Bestimmung der Anlagen und Umstände, wodurch in gewissen Verbindungen immer gleiche Verhältnismengen veranlaßt werden, da doch andere unter allen möglichen Verhältnismengen zu Stande kommen, theils die Angabe der Beziehungen, die man in dieser Hinsicht zwischen den vermittelst der Bestigkeit gebildeten Verbindungen und zwischen solchen gewahr wird, die ohne den Verlust ihres ausdehnbaren Zustandes entstehen, und die ihre Eigenschaften und ihre Verhältnismengen mitunter unter andern ausdehnbaren Flüssigkeiten beibehalten, da es ebenfalls wieder einige giebt, bei welchen veränderliche Verhältnismengen Statt finden können. Außerdem muß man in Ansehung dieser immer gleichen Verhältnismengen untersuchen, in wie fern sie wirklich unveränderlich

sind, oder in wie fern man vielleicht bei einigen Verbindungen diese ihnen zugeschriebene Eigenschaft übertrieben haben mag.

Es giebt unter den Resultaten der chemischen Wirksamkeit kein einziges, um dessen Ursache man sich weniger bekümmert hätte, als um die Untersuchung, woher man unter gewissen Umständen bestimmte Verhältnismengen finde, da doch bei andern Gelegenheiten die Verbindungen unter allen Verhältnismengen zu Stande kommen, und woher die Verschiedenheit rühre, die in dieser Hinsicht bei den festen, flüssigen und ausdehnbaren Körpern Statt finden kann.

Weil man bei gewissen Verbindungen eine mehr oder minder unveränderliche Zusammensetzung fand; so sah man es als eine Eigenthümlichkeit der Wahlverwandtschaften an, durch den verschiedenen Grad ihrer Wirksamkeit die Verhältnismengen in den durch sie gebildeten Verbindungen zu bestimmen, und suchte nun nicht weiter zu erforschen, in wie fern diese Unveränderlichkeit der Verhältnismengen ausgemacht sey, wie weit sich diese Eigenschaft wirklich erstrecke, und wodurch sich die chemische Wirksamkeit in solchen Körpern, denen sie zukommt, und in solchen, denen sie mangelt, von einander unterscheide.

Indessen bemerkte man, daß das Streben nach Verbindung nicht immer in seinen Wirkungen an diese Verhältnismengen gebunden ist, nicht einmahl bei den salzigen Substanzen, bei denen sich die Thätigkeit einer kraftvollen Verwandtschaft zeigt: man setzte um sich von den einmahl angenommenen Vorstellungen nicht zu entfernen, für dergleichen Fälle voraus, daß es hier verschiedene Sättigungspunkte gebe, z. B. zwei bei solchen Salzen, die sich so

wohl im gesäuerten, als im neutralen Zustand krystallisiren können. Man sah aber auch, daß es Verbindungen mit sehr mannichfaltigen Verhältnismengen giebt, und bei diesen hat man dann nicht gänzlich das Gesetz der chemischen Wirksamkeit verkannt, deren Erfolg desto größer wird, je mehr die Substanz, welche sie äußert an Menge zunimmt: zuweilen hat man eine physische Verwandtschaft, die im Verhältniß der Menge der Substanzen wirkte, von der chemischen unterschieden, indem man der letzten ein Wahlvermögen zuschrieb, Verbindungen zwischen Substanzen zu bewirken, die unabhängig von ihren in Wirksamkeit befindlichen Mengen einander erwählen oder ausschließen.

Endlich hat man in den neuesten Zeiten gefunden, daß die Gestalt der Massentheilen einer Substanz oder der integrirenden Theile einer Verbindung alle abgeleiteten (*sécondaires*) Gestalten bestimme, die sie bei ihrer Vereinigung hervorbringen können, und man hat daraus gefolgert, daß diese ursprüngliche Gestalt die Verbindungen selbst und folglich die Verhältnismengen ihrer Bestandtheile bestimmte.

Ich werde mich jetzt bemühen, die verschiedenen Zustände der Verbindung aus den Umständen zu erklären nach welchen der Erfolg der Verwandtschaft, die eine wechselseitige Sättigung der Bestrebungen zur Verbindung bewirkt, verschieden ausfällt, und zugleich zwischen ihren unmittelbaren Folgen, und zwischen den Folgen der wechselseitigen Einwirkung, von welcher die Beständigkeit herrührt, eine bestimmtere Gränzlinie zu ziehen, als ich bisher gethan habe.

194. Nichten wir unsre Aufmerksamkeit wieder auf die Erscheinungen bei den schwachen Verbindungen, deren

Folge die Auflösung ist; so bemerken wir, daß sich ein jeder Körper, z. B. ein Salz, in jeder Verhältnismenge im Wasser auflöst, bis zu jenem äußersten Punkte, der die Sättigung bestimmt, und bei welchem die auflösende Kraft schwächer, als die ihr entgegengesetzte Cohäsionskraft ist; daß aber der Sättigungsgrad nach der Temperatur, die den Widerstand der Cohäsion mindert, abwechselt: eine zu hohe Temperatur giebt dem Wasser eine so ausdehnsame Spannung, daß es das von ihm aufgelöst gehaltene Salz fahren läßt.

Die zusammengeschmolzenen Metalle lösen einander in jeder Verhältnismenge auf, wenn nicht die Ungleichheit des specifischen Gewichts und der Schmelzbarkeit diese gegenseitige Auflösung hindert.

Auch die verglasenden Substanzen verbinden sich in jeder Verhältnismenge bis zu dem Punkte, wo die Unauflöslichkeit einiger und der Temperaturgrad diese Auflösung hindern, welche gleichförmig und durchsichtig ist, und folglich alle Kennzeichen einer chemischen Wirksamkeit an sich trägt, wodurch die sämtlichen Eigenschaften gemeinschaftlich geworden sind.

Die Auflösung einer ausdehn samen Substanz im Wasser zeigt ähnliche Erscheinungen: je beträchtlicher die Wassermenge ist, desto größer ist die Verhältnismenge der aufgelösten Substanz; allein die Wärme, welche dadurch, daß sie den Widerstand der Cohäsionskraft vermindert, die Auflösung des Salzes befördern konnte, bringt hier einen entgegengesetzten Erfolg hervor, weil sie die Ausdehn samkeit, dieses Hinderniß der Verbindung, verstärkt.

Wenn wir ferner zwei Verbindungen einander entgegen setzen, so bemerken wir, daß die etwanigen Abscheidungen eben-

eben-

ebenfalls in ihrem Erfolge theils von den in Wirksamkeit befindlichen Mengen, theils von dem Widerstande der Cohäsionskraft oder der Ausdehnbarkeit abhängen. Ist Wasser mit Kohlensäure sehr gesättigt, so wird ihm die Luft theils nach der Menge und theils nach der Temperatur, welche den Grad der Ausdehnbarkeit in der Kohlensäure bestimmt, mehr oder weniger davon entziehen: hält hingegen die Luft viel Kohlensäure aufgelöst; so wird das gar nicht damit versohene Wasser das folglich seine ganze Kraft besitzt, ihr bis zu einer gewissen Gränze dieselbe abnehmen: wenn die Kraft desselben keinen Erfolg weiter hervorbringt, so wird doch Kalkwasser der Luft denjenigen Theil entreißen, den sie gegen den Angriff des bloßen Wassers zu behaupten vermocht hat.

Man setze Aether der Einwirkung der Luft aus, so wird ein Theil davon, dessen Verhältniß durch den von der Luft eingenommenen Raum und durch die Temperatur bestimmt wird, in den ausdehnbaren Zustand übergehn; setzt man diesen aber mit Wasser in Berührung, so giebt dieß dem Aetherdampf den tropfbaren Zustand wieder: es wirkt in Verhältniß seiner Menge, und seine Kraft nimmt mit der Sättigung ab; denn wenn es in seiner Sättigung beträchtlich vorgeschritten ist, so fängt die Luft wieder an, ihn aufzunehmen, und die Theilung geht nach dem Zustande der Kräfte und folglich dem durch die Temperatur bestimmten Grade der Ausdehnbarkeit vor sich.

Bei diesen einfachen Erscheinungen, wovon es unnütz wäre sie in größerer Menge auf einander zu häufen, bringt die Verwandtschaft Verbindungen hervor, die nur der Zünigkeit nach von den besonders als chemisch angesehenen

verschieden sind: ihr Gang dabei offenbart sich ganz deutlich und wenn die Erscheinungen bei kraftvolleren Wirkungen derselben weniger Regelmäßigkeit zeigen, so rührt dieß ohne Zweifel daher, weil alsdann die begleitenden Umstände den Zustand der Kräfte ändern, von denen das Resultat abhängt.

195. Ich habe Beweise genug dafür gegeben, daß die chemische Wirksamkeit der Substanzen mit ihrer Menge in gleichem Verhältnisse wächst, und daß sie Verbindungen hervorbringt, deren Verhältnismengen sich allmählig von der ersten bis zur letzten Stufe der Sättigung abändern; allein bei sehr zahlreichen Verbindungen schreiten die Verhältnismengen nicht auf diese Art fort, sondern es entstehen Auscheidungen mit bestimmten Verhältnissen ihrer Bestandtheile. Die Cohäsionskraft oder die Ausdehnbarkeit erhalten alsdann ein Uebergewicht um diese Scheidungen hervorzubringen: aber es ist nicht genug, diese Resultate der einzelnen Beobachtungen zusammen zu stellen: man muß die Anlagen und die Umstände untersuchen, wovon diese Eigenthümlichkeiten herrühren können, die zuweilen Unveränderlichkeit in ihre Folgen bringen, da man dieselbe bei andern Gelegenheiten nicht bemerkt, so daß jene Wirkungen keiner Regelmäßigkeit unterworfen scheinen.

Kirwan hat die specifischen Gewichte der Mischungen von Schwefel- und Salpetersäure mit verschiedenen Verhältnismengen Wasser untersucht, und nicht nur gefunden, daß diese Gewichte größer waren, als sie es nach den specifischen Gewichten beider Flüssigkeiten einzeln genommen seyn sollten, sondern auch daß es eine Verhältniß-

menge gab, wobei das specifische Gewicht größer war, als bei den übrigen.

Die Erfahrung zeigt also, daß es bei den Verbindungen unter den sie bildenden Substanzen eine Verhältnismenge giebt, wobei ihre Wirksamkeit den größten Erfolg hat, und wo sich die gegenseitige Verwandtschaft in Rücksicht auf die Verdichtung am vortheilhaftesten äußert: man sieht schon, daß bei diesen Verhältnismengen die Cohäsionskraft den stärksten Zuwachs erhalten muß, so wie die ausdehnensamen Verbindungen dabei die größte Dichtigkeit annehmen müssen; allein dieser Erfolg setzt eine Gleichmäßigkeit der Anlagen in den sich verdichtenden Substanzen voraus.

Sogar bei der Einwirkung zweier tropfbaren Flüssigkeiten auf einander, wobei sich bloß ein gewisser Grad der Verdichtung ohne eine davon erzeugte Ausscheidung zeigt, bemerkt man zwei Punkte, wo die dadurch bewirkte Verdichtung am größten ist: den einen wo die Menge der einen Flüssigkeit vorherrscht, und den zweiten, wo die andre in größerer Verhältnismenge vorhanden ist. Dies erhellt aus Wla gden's Beobachtungen über die Mischungen von Alkohol und Wasser, vermittelt deren er aus den specifischen Gewichten die Verhältnismengen beider Flüssigkeiten im Branntwein erforschen wollte *): es ergiebt sich aus diesen Versuchen, die sehr sorgfältig mit zunehmenden Verhältnismengen des Alkohols gegen hundert Theile Wasser, und mit ungleichen Verhältnismengen von Wasser, die er nach und nach mit hundert Theilen Alkohol mischte, angestellt

*) Philos. Trans. 1792 (siehe auch: von Crells chemische Annalen 1795. Band 1. Seite 351.)

sind, daß ohngefähr bei der Mischung von 15 bis 20 Theilen der einen Flüssigkeit mit hundert Theilen der andern die stärkste Verdichtung durch das Zusammengießen beider Flüssigkeiten hervorgebracht wurde.

Es muß demnach die von mir entwickelte Theorie über den Wachsthum der Kraftäußerung einer Verwandtschaft nach dem Verhältnisse der von ihr zur Wirksamkeit gelangenden Menge, in Rücksicht auf die Verdichtung anders bestimmt werden, weil dieser Erfolg nicht allein von der Wirksamkeit, welche sie äußert, sondern zugleich von derjenigen, die sie erleidet, abhängt; und diese Wirkung ist bei gewissen, nach den Anlagen der beiden gegenseitig auf einander einwirkenden Substanzen sehr veränderlichen, Verhältnismengen am größten. Bei den tropfbaren Flüssigkeiten, die vermöge dieser Veränderung in keinen andern Aggregatzustand übergehn, giebt es zwei Punkte, wo die stärkste Verdichtung Statt findet; indessen müßte man eine vollkommene Gleichheit in den Anlagen beider Flüssigkeiten annehmen, wenn sich jede von beiden so stark wie die andre verdichten sollte: man kann daher im Allgemeinen behaupten, daß es bei der chemischen Einwirkung zwischen zwei tropfbaren Substanzen eine Verhältnismenge geben muß, bei welcher die stärkste Verdichtung bewirkt wird.

Dieser Punkt der größten Verdichtung, welche die tropfbaren Flüssigkeiten erleiden, muß derjenige seyn, wo sie am meisten zu gefrieren oder den festen Aggregatzustand anzunehmen geneigt sind, weil die Festigkeit selbst die Folge einer Verdichtung der Massentheilchen ist, die alsdann ihre wechselseitige Einwirkung am nachdrücklichsten äußern: man

kann hiedurch einige Beobachtungen von Cavendish und Keir erklären.

Cavendish hat bemerkt, daß, wenn man eine Mischung von Säure und Wasser, worin das letztere in zu großer Verhältnismenge zugegen war, großer Kälte aussetzte, ein Theil davon sich absonderte und gefror, und daß beim Fortgange dieser Absonderung bis zu einem gewissen Grade die ganze Mischung gefror; so daß er das wässerige und das geistige Gefrieren *) von einander unterschied: er bemerkte, daß das letzte bei gewissen Verhältnismengen des Wassers leichter, als bei andern vor sich ging, so daß eine Säure nicht gerade auf dem höchsten Concentrations-Punkte die meiste Neigung zum Gefrieren hat.

Keir hat Cavendish's Beobachtungen bestätigt, **) er hat gezeigt, daß es bei der Schwefelsäure einen bestimmten Concentrationspunkt giebt, wo sie die Eigenschaft zu gefrieren im höchsten Grade besitzt, und daß dieser Punkt ohngefähr da liegt, wo ihr specifisches Gewicht 1800 beträgt, so daß diesseits und jenseits dieses Gewichts eine größere Kälte zu ihrem Gefrieren erforderlich ist.

Indessen kann die der Verhältnismenge zugehörige Verdichtung nur mehr oder weniger an den angeführten Thatsachen Antheil haben, weil die Neigung zum Gefrieren in den beiden mit einander vermischten tropfbaren Flüssigkeiten sehr ungleich seyn kann, und weil ihre Verbindung

*) Den Ausdruck geistiges Gefrieren wird man verstehen, wenn man sich erinnert, daß man ehemals Salpetergeist, statt Salpetersäure zu sagen pflegte. F.

**) Philos. Trans. 1787.

zu schwach ist, um der Wirkung einer erniedrigten Temperatur das Gegengewicht zu halten; so daß z. B. durch das Gefrieren ein Theil des mit Alkohol vermischten Wassers ausgeschieden werden kann, der weit über die Verhältnismenge hinausgehen wird, wo die Verdichtung beim vorwaltenden Wasser am stärksten ist: er wird sogar noch vielleicht über diejenige Verhältnismenge hinausgehen können, wo der vorwaltende Alkohol die stärkste Verdichtung bewirkt; weil auf diesem Punkt ebenfalls die Wirkung aus derjenigen zusammengesetzt ist, welche die Kälte gegen den Alkohol, und aus derjenigen, welche sie gegen das Wasser äußert. Anders verhält es sich mit der Schwefelsäure, die zum Gefrieren ziemlich stark geneigt ist: das ausgeschiedene Wasser wird ebenfalls über den ersten Punkt hinausgehen; aber wahrscheinlich wird es ohngefähr bei dem zweiten stehen bleiben.

Die Wirkungen der Verdichtung werden demnach verwickelter bei solchen Substanzen, die nur durch eine schwache Verbindung zusammen gehalten werden und schon einer nicht sonderlich wirksamen Ursache der Trennung nachgeben; aber sie müssen weit gleichbleibender seyn, wenn eine Verbindung mehr Nachdruck besitzt und durch die Verdichtung keine Aenderung im Sättigungszustande vorgeht.

196. Wenn man bei tropfbaren Körpern, die nur schwach auf einander einwirken, bemerkt, daß die davon herrührende Verdichtung bei gewissen Verhältnismengen stärker, als bei andern ist; so muß diese Wirkung vorzüglich bei solchen Verbindungen Statt finden, die durch eine starke Verwandtschaft zu Stande kommen z. B. bei den salzigen: allein die in jedem Bestandtheil der Verbindung befindlichen

Anlagen müssen ungleichmäßig zu der Trennung beitragen, die eine stärkere Verdichtung hervorbringen muß; so daß die freiwilligen Ausscheidungen der Verbindungen nicht bloß durch die stärkste Verdichtung bestimmt werden, sondern daß dieser Erfolg auch von den Anlagen ihrer Bestandtheile und von den Umständen abhängen wird, unter welchen die eine oder die andre Ursache mehr Einfluß äußert.

Wenn durch die Verdichtung die Cohäsionskraft oder die wechselseitige Einwirkung der Massentheilchen verstärkt wird; so widersteht die vermöge dieser Ursache sich abscheidende Verbindung einer entgegengesetzten Wirksamkeit mit der ganzen durch die Annäherung der Theile bewirkten Krafterhöhung: dadurch entsteht eine Art von Unterbrechung in den Fortschritten der chemischen Wirksamkeit, so wie man dieselbe, nur in entgegengesetzter Richtung, bei den thermometrischen Wirkungen des Wärmestoffes wahrnimmt, indem er sich bei einem vom festen zum tropfbaren, oder von diesem zum ausdehnbaren Zustande übergehenden Körper anhäuft. Dieser Widerstand wird desto beträchtlicher seyn, je größer die erlangte Cohäsionskraft ist: hebt man ihn aber wieder auf; so werden die Gesetze der chemischen Wirksamkeit wieder ihren ganzen Erfolg äußern, das heißt, die Wirksamkeit aller Substanzen wird ihrem chemischen Moment (S. 18) proportional seyn.

Eben dieselbe Ursache, von welcher die Abscheidung einer den festen Aggregatzustand annehmenden Substanz herrührt, bewirkt demnach auch die Verhältnismengen, womit sie sich ausscheidet: diese Verhältnismengen sind eben diejenigen, wobei die Cohäsionskraft den hinlänglichen Nachdruck zur Bewirkung des Ausscheidens besitzt: sie müssen

unveränderlich seyn, wenn sich die Umstände gleich bleiben, oder wenn die Verdichtung stärker wirkt als sie selbst; wie das Wasser bei ohngefähr gleichem Temperaturgrade gefriert, wenn die chemische Wirksamkeit einer andern Substanz es nicht daran hindert: die Verbindung widersteht in diesem Zustande der chemischen Wirksamkeit, bis sie einen die Wirkung der Verdichtung überwiegenden Zusatz erhalten hat. Das allgemeine Gesetz der Verwandtschaft ist also nur darum scheinbar unterbrochen, weil ein aus ihrer Wirksamkeit selbst entstandenes Hinderniß dem Fortschritte ihrer Wirkungen so lange widersteht, bis sie hinlängliche Kraft es zu besiegen gewonnen hat.

197. Daraus, daß die Kraft, von welcher eine Verbindung gebildet wird, eine Verdichtung bewirkt und dadurch die Folgen der wechselseitigen Einwirkung verstärkt, muß man schon schließen, daß diese Folgen besonders beim Sättigungspunkt, wo die beiden Bestandtheile der Verbindung den höchsten Grad ihrer Kraft äußern, eintreten müsse, wenn beide eine gleiche Anlage zur Bestigkeit besitzen, oder wenn einerlei Versuche bei beiden eine gleichgeltende Wirkung hervorbringt: besitzt aber der eine von Natur eine größere Anlage zur Bestigkeit als der andere; so muß ein Ueberschuß von jenem die Ausscheidung des verbundenen Körpers zur Folge haben. Bei solchen Verbindungen, wo die Bestandtheile fast einerlei Anlagen zur Bestigkeit zu haben scheinen, wie bei den Salzen, deren Grundlage Natron, Kali oder Ammonium, und deren Säure Salz- Salpeter- oder Essigsäure ist, muß folglich der höchste Grad der Verdichtung mit dem Neutralisationspunkte zusammen treffen, und dieß wird durch die Entwicklung der Wärme,

als eine Folge der Verdichtung bestätigt. Denn wenn man diese Neutralsalze, auch ihres Krystallisationswassers beraubt, in einem Uebermaasse von Säure auflöst, so entsteht, entweder Kälte, wie beim salzsauren Ammonium, oder es entwickelt sich nur sehr wenige, und ohne allen Vergleich weniger, Wärme, als wenn man die Verbindung gerade auf dem Neutralisationspunkte hält: hier bringt also das Tropfbarwerden eine Raumsvergrößerung hervor, welche stärker wirkt, als die von der Verbindung herrührende Verdichtung, und welche zeigt, daß diese Verdichtung über den neutralen Zustand hinaus weit schwächer wird.

Im neutralen Zustande scheiden sich demnach die Verbindungen, deren Bestandtheile eine fast gleiche Anlage besitzen, deswegen durch die Krystallisation ab, weil die Verdichtung auf diesem Punkt am stärksten ist; aber die Unauflöslichkeit wird unter Voraussetzung einer nicht sehr ungleichen wechselseitigen Wirksamkeit desto größer seyn, je größer die Anlage zu dieser Eigenschaft in den Bestandtheilen der Verbindung ist. So werden die Phosphor-Sauerklee = Weinstein = und Schwefelsäure leicht mit den erdigen Grundlagen unauflöbliche Salze bilden; die von der Salz = Salpeter = und Essigsäure gebildeten müssen hingegen weit auflöslicher seyn. Indessen kann sich bei diesen Wirkungen auch der Einfluß der Sättigungs = Capacität zeigen. So müssen Talk = und Kalkerde, die in dieser Rücksicht von Baryt und Strontian weiter abweichen, als Salz = und Salpetersäure beide von einander, weit weniger durch ihre Neigung zur Beständigkeit wirken, als Baryt und Strontian: es kann sogar nicht einmahl auffallen, daß sie mit jenen beiden Säuren zerfließende Salze bilden, obgleich Natron

und Kali selbst mit denselben Krystallsalze geben, weil wenig von diesen Erden in die Verbindung eingeht.

Also finden wir in den Eigenschaften der Salze, die aus alkalischen Grundlagen und Säuren bestehen, eine genaue Einstimmung mit der Voraussetzung, daß ihre Unauflöslichkeit von der natürlichen Anlage ihrer Bestandtheile herrührt, die noch durch die Verdichtung, welche von der sie bildenden Verwandtschaft herkommt, eine neue Stärke erhält: nur bei der Bildung einiger zerfließenden Salze, die doch eine erdige mit vieler Bestigkeit versehene Grundlage haben, müssen wir unsere Zuflucht zu einigen Erklärungen nehmen, die wohl zweifelhaft scheinen können, aber zuletzt durch Betrachtung der Niederschläge, die eben diese Verbindungen liefern, so bald die Einwirkung ihrer Säure vermindert wird, sich bestätigen.

198. Man muß die eigenthümliche Cohäsionskraft in den Bestandtheilen der Verbindung als eine gebundene Eigenschaft ansehen, deren Einfluß, wie wir es bei der wechselseitigen Einwirkung der Acidität und Alkalität gesehen haben, so lange merklich bleibt oder sich sogleich wieder äußert, so bald die Kraft, wodurch sie verschwunden war, sich vermindert, und die dabei sogar von der Verdichtung eine neue Energie erhält. In der That bilden die erdigen an und für sich, nicht leicht auflösblichen Alkalien gewöhnlich auch schwer auflösbliche Verbindungen: oder wenn ihre Verbindungen durch den Einfluß der Säure und deren Menge auflöslich sind; so verlieren sie ihre Auflöslichkeit, wenn man die Menge ihrer Säure vermindert, oder, was damit gleich gilt, deren Wirksamkeit durch Vertheilung schwächt: daher kommen die Niederschläge, welche sich ereignen, so

bald eine andere alkalische Grundlage ihre Einwirkung auf die Säure, welche sie auflöslich machte, mit ihnen theilt.

Man muß also dergleichen Niederschläge als Verbindungen mit einem Ueberschuß von Alkali ansehen, weil die diesen Alkalien eigenthümliche Unauflöslichkeit, so bald sie das Uebergewicht erhielt, deren Abscheidung bewirkt hat. Wegen der zu stark dagegen streitenden Cohäsionskraft gelingt es selten, diese Arten von Verbindung unmittelbar hervorzubringen; indessen will ich doch ein Beispiel davon anführen, und ohne Zweifel wird man noch einige andere entdecken, wenn sich die Aufmerksamkeit auf diesen Gegenstand lenkt: außerdem zeigen die metallischen Salze mehrere Thatsachen dieser Art.

Bucholz hatte schöne Krystalle erhalten, da er Kalk mit salzsaurem Kalk kochen ließ; Trommsdorf hat diese Thatsache bestätigt *): er giebt zur Erhaltung dieser Krystalle die Vorschrift, eine Menge salzsauren Kalk mit ihrem vierten Theil oder noch weniger ätzendem Kalk kochen zu lassen; man muß die langen und feinen Krystalle, die sich gebildet haben, durch Alkohol reinigen.

Ich habe diesen Versuch wiederholt und habe es außer Zweifel gesetzt, daß diese Krystalle nicht reiner Kalk sind, wie man behauptet hat, sondern salzsaurer Kalk mit einem Kalk-Ueberschuß. Behandelt man diese Krystalle mit Wasser, so

*) Journal de van Mons. Nro. 2. (Die Abhandlung von Bucholz findet man in dessen Beiträgen zur Erweiterung und Berichtigung der Chemie, drittes Heft, S. 51 und Trommsdorf's Bestätigung dieser Entdeckung im Journal der Pharm. in des 9 Bandes erstem Stück S. 108.)

bilden sich andere Verhältnismengen: der aufgelöste Theil ist salzsaurer Kalk, der aber nur wenig Ueberschuß von Kalk an sich hält; der unaufslöbliche Theil hingegen erhält einen größeren Ueberschuß von Kalk; man kann nach und nach durch neues Hinzugießen von Wasser mehrere Ausscheidungen erhalten, und die Verhältnismengen in denselben hängen von dem Verhältnisse zwischen der auflösenden Kraft und dem Widerstande der Cohäsion ab.

199. Die Säuren mit beträchtlicher Cohäsionskraft zeigen ähnliche, oder doch nur in sofern, als sie mehr Auflöslichkeit besitzen, von den vorigen abweichende, Erscheinungen. Von dieser Cohäsionskraft rührt die Eigenthümlichkeit der Weinstein- und Sauerfleesäure her, mit den leicht auflöblichen Grundlagen, Verbindungen mit einem Uebermaasse von Säure zu bilden, die weit weniger auflöslich sind, als ihre neutralen Verbindungen, und die ihr Daseyn eben dieser Unauflöslichkeit verdanken, da eben diese Säuren mit schwer auflöblichen Grundlagen unmittelbar neutrale Verbindungen bilden. In diesem Falle ist die Unauflöslichkeit eben so mit einem Uebermaasse von Säure, wie in dem vorher angeführten (198) mit einem Ueberschuß von Alkali verbunden: durch ein hinzugethanes unaufslöbliches Alkali vermehrt man die Auflöslichkeit und erhält durch die Krystallisation ein leichter auflöbliches Salz; ein schwer auflöbliches Alkali aber bringt eine entgegengesetzte Wirkung hervor und bildet einen Niederschlag.

Man sieht hieraus, warum man nur mit solchen Säuren, worin sich eine beträchtliche Cohäsion zeigt, gesäuerte Salze bilden kann: auch kann man bemerken, daß die Säuren, welche diese Eigenschaft besitzen, zugleich mit

den schwer auflösblichen alkalischen Grundlagen, die man erdige nennt, unauflöbliche Salze bilden. Die Säuren, die an und für sich wenig Anlage zur Cohäsion haben, streben also darnach, auflöbliche Verbindungen zu bilden; eben so verhält sich's mit den Alkalien: beide bringen unauflöbliche Verbindungen hervor, wenn sie eine große Anlage zur Bestigkeit haben; aber die Wirkungen dieser Anlagen verbinden sich, wenn sich dergleichen Säuren und Alkalien zusammen vereinigen.

In der That bildet das Ammonium gar kein unauflöbliches Salz, wenn es in hinlänglicher Menge vorhanden ist, um allein den neutralen Zustand einer Säure zu bewirken: eben so verhält es sich mit dem Natron und Kali; dagegen ist es besonders dem Kalk, Baryt und Strontion eigen, unauflöbliche Salze zu bilden.

Hierdurch wird die Theorie der Niederschläge auf die Theorie von der Bestimmung der Verhältnismengen in den Verbindungen zurückgeführt. Wenn man einen Niederschlag bildet, so verändert man bloß die Verhältnismengen, und verschafft nur der Unauflöslichkeit einer Substanz ihre vorige Uebermacht wieder, die durch eine zur Hervorbringung dieser Wirkung bis dahin, aber jetzt nicht mehr hinreichende Wirksamkeit einer andern versteckt (gebunden) war.

Der den Säuren eigenthümliche Grad von Auflöslichkeit stimmt mit ihrer Eigenschaft durch Verdampfen oder Gefrieren fest zu werden, deswegen nicht ganz genau überein, weil ihre Neigung den festen Aggregatzustand anzunehmen durch ihre Verwandtschaft gegen das Wasser in ihrer Aeußerung geschwächt werden kann: so zeigt die Phosphorsäure z. B. die das in ihr enthaltene Wasser

leicht fahren läßt, um in den Zustand der Bestigkeit überzugehen, doch bei einigen Verbindungen nur eine sogar geringere Anlage zur Bestigkeit, als die Schwefelsäure: man kann also vielmehr aus den Eigenschaften, welche die Säuren in ihre Verbindungen hineinbringen, über ihre eigene Anlage zur Bestigkeit urtheilen.

Ich bin von der Behauptung weit entfernt, daß man nicht bei Vergleichung der von mir zergliederten Erscheinungen einige finden werde, die mit den von mir eben angegebenen Bedingungen nicht übereinstimmen; allein man darf sich auch bei der Erklärung solcher Erscheinungen, wobei eine große Anzahl von Eigenschaften gemeinschaftlich wirken, gar nicht damit schmeicheln, die sämtlichen Ursachen, die dabei wirksam sind und die Resultate einigermaßen abändern können, genau zu bestimmen. Indessen kann die Anzahl und die Uebereinstimmung dieser Resultate hinlänglich seyn, um die Grundsätze, woraus sie sich ableiten lassen, anzuerkennen; besonders wenn diese auf allgemeinen Eigenschaften beruhen, die man nicht weiter bestreiten kann, und wenn sie den Vortheil darbieten, solche Erscheinungen mit diesen allgemeinen Eigenschaften in Verbindung zu setzen, die davon unabhängig schienen.

Nur dadurch, daß man auf diese Weise die bei einerlei Erscheinungen gemeinschaftlich wirkenden Eigenschaften von einander trennt, gelangt man dazu, die Wirkungen des Wärmestoffs und der übrigen physischen Ursachen zu unterscheiden, und eine Theorie zu errichten, die auf ihrer gegenseitigen Abhängigkeit von einander beruhen muß.

200. Wenn die bisherigen Bemerkungen darthun, daß die Verhältnismengen mehrerer Verbindungen entweder auf

dem Neutralisations = Punkte, wo die gegenseitige Einwirkung ihren höchsten Erfolg hervorbringt, oder auch, nach den überwiegenden Anlagen des einen Bestandtheils, auf irgend einer andern Stufe der Sättigung, durch die Cohäsionskraft bestimmt werden; so darf man doch daraus nicht folgen, daß nicht auch bei andern Verhältnismengen zwischen eben denselben Bestandtheilen Verbindungen statt finden können, die sich vermöge eines niedrigeren Grades der Cohäsionskraft ausscheiden müssen, oder daß sich dieser Vorgang, wenn er sich findet, wieder nur bei unabänderlichen Verhältnismengen ereignen könnte; so daß nur bei der einen oder der andern Verhältnismenge eine Auscheidung oder Krystallisation möglich wäre. Diese Vorstellungsart, die man auf mehrere Verbindungen angewandt und fast für ein allgemeines Gesetz angesehen hat, beruht vorzüglich auf der Betrachtung des gesäuerten schwefelsauren Kali, und des gesäuerten phosphorsauren Kalks: ich werde sie in Bezug auf diese und einige andere Salze prüfen, und erwarte, daß die Beobachtung eine größere Anzahl ähnlicher Verbindungen auffinden wird.

Bergmann hatte die zuerst von Beaumé beobachtete Zerlegung des schwefelsauren Kali durch die Salpetersäure dadurch erklärt, daß er jene schwefelsaure Verbindung als eine Zusammensetzung zweier verschiedener Theile annahm, deren einer aus den Verhältnismengen des gesäuerten schwefelsauren Kali, der andere aber aus dem Antheile von Kali bestände, wodurch jenes gesäuerte schwefelsaure Salz zu einem Neutralsalze gemacht werde: die Säure wirkte nicht mit ihrer ganzen Kraft auf diesen letzten Theil, weil ihre übrige Kraft von dem gesäuerten schwefel-

sauren Salze verbraucht werde; daher könne eine weit schwächere Säure als die Schwefelsäure den halb freien Antheil von Kali dieser entziehen; aber dies sey auch die Gränze dieser Zersetzung, und das Salz gehe unmittelbar von dem einen Sättigungspunkte zum andern über, und könne keine andern Verhältnismengen annehmen. Als ich in meinen Untersuchungen über die Gesetze der Verwandtschaft *) bewies, die Behauptung, daß die Wirksamkeit der Schwefelsäure auf den Punkt, wo sich das gesäuerte schwefelsaure Kali bilde, beschränkt sey, wäre der Beobachtung zuwider, und sie erstreckte sich unbestimmbar weit, verliere aber immer mehr von ihrer Kraft, so hieng ich noch an dem Vorurtheil, daß gesäuerte schwefelsaure Kali sey eine unmergleiche Verbindung, und sie werde durch eine Cohäsionskraft veranlaßt, die gerade dieser Gestalt (der Massentheilchen), von welcher ich annahm, daß sie zu gewissen Verhältnismengen gehörte, eigenthümlich sey.

201. Ich habe diesen Gegenstand aufs Neue untersucht und habe gefunden, daß das gesäuerte schwefelsaure Kali verschiedene Verhältnismengen von überschüssiger Säure annehmen kann, vom neutralen bis zu demjenigen Zustande, wo die immer mehr wachsende Auflöslichkeit ihm nicht weiter gestattet, sich von der tropfaren Säure, worin es sich bilden muß, auszuscheiden. Dadurch habe ich mich überzeugt, daß man die von mir angenommene Voraussetzung verwerfen muß, und daß Bergmann's sinnreiche Erklärung ein bloßes Spiel der Einbildungskraft war,

Ge-

*) Art. XI. §. 1 — 4 in der deutschen Uebersetzung S. 115 ff.

Gesäuertes schwefelsaures Kali wurde in einer gewissen Menge Wasser aufgelöst, und nach gehörigem Abdampfen zum Krystallisiren hingestellt; es bildeten sich neue, etwas weniger als vorher auflöbliche Krystalle: hierauf ließ man die tropfbare Flüssigkeit abermals abdampfen, es krystallisirte sich ein mehr saures und leichter auflöbliches schwefelsaures Salz: man ließ mehrere Krystallisationen nach einander vorgehen, und bei jeder Operation zeigte sich eine Vertheilung: das sich krystallisirende Salz hatte etwas weniger Säure, als dasjenige, woraus es entstand; das in der Auflösung gebliebene hingegen gab beim Abdampfen ein anderes Salz, worin sich ein größerer Ueberschuß von Säure nebst den Eigenschaften zeigte, die zu diesen Verhältnissmengen gehören: jede Auflösung schied sich durch ein schickliches Abdampfen in zwei Verbindungen. Man bekam zuletzt nichts anderes, als völlig neutrales schwefelsaures Kali; aber die Zwischenzustände zwischen diesem und zwischen dem ersten gesäuerten schwefelsauren Salze hängen bloß von den Umständen jeder Krystallisation ab. Man verglich die Verhältnissmengen der Säure in den vier aus der ersten Krystallisation bei den vier letzten Operationen bekommenen gesäuerten schwefelsauren Verbindungen unter einander, indem man gleiche Mengen von ihnen durch essigsaures Blei zerlegte: man erhielt von dem völlig zum neutralen Zustande gebrachten einen Niederschlag, der 30,2 wog; der unmittelbar vorhergegangene wog 32,4, der dritte in der Reihe 33,3, und der vierte beinahe 35.

Die Gestalt der Krystalle zeigt mancherlei Abweichungen; doch ändert sich dieselbe nicht in gleichem Gange mit der Verhältnissmenge der Säure; so nimmt das Salz

die Gestalt des schwefelsauren an, ob es gleich noch ein gewisses Uebermaaß von Säure enthält.

Das gesäuerte schwefelsaure Natron zeigte ähnliche Eigenschaften: es bildet starke Krystalle, die mit denen des neutralen schwefelsauren Natrons vollkommen übereinstimmen, ob es gleich einen ziemlich beträchtlichen Ueberschuß an Säure enthält; diese Krystalle zerfallen, allein weniger schnell, als die Krystalle des neutralen schwefelsauren Natrons: mit einem größeren Ueberschuß von Säure nehmen die Krystalle eine andere Form an, und halten sich ohne an der Luft zu zerfallen; das neutrale Salz enthielt nur halb so viele Säure, als dasjenige, welches die meiste Säure an sich behalten hatte, und welches sich hielt, ohne zu zerfließen oder zu zerfallen.

202. Man hatte bemerkt, daß sich nach Zerlegung der Knochen = Materie mittelst der Schwefel = Säure beim Abdampfen ein Salz bildete, den man für schwefelsauren Kalk gehalten hatte. Bonvoisin bewies *), es wäre phosphorsaurer Kalk, aber Fourcroy und Bauguelin haben gezeigt **), daß diese Substanz eine gesäuerte phosphorsaure Verbindung ist: sie haben sie als eine Verbindung mit unveränderlichen Verhältnismengen angesehen, denn sie haben 54 Theile Säure und 46 Kalk als ihre Bestandtheile angegeben, da das neutrale phosphorsaure Salz 41 Theile Säure und 59 Kalk enthält.

*) Mém. de Turin 1785. und Crell's chem. Ann. 1787. B. 1. S. 477.

**) Mém. de l'Institut. Tom. II. Scherer's allg. Journ. der Chemie B. 2. S. 699.

Ich bereitete mir diese gesäuerte phosphorsaure Verbindung, um sie auf ähnliche Art, wie die gesäuerten schwefelsauren zu untersuchen.

Das Wasser lösete dieses gesäuerte phosphorsaure Salz nicht auf, wie meine gelehrten Collegen erzählen, sondern es brachte eine Scheidung darin hervor; der sich auflösende Theil war stärker gesäuert phosphorsauer, und der Rückstand war unauflöslich, aber mit einer geringeren Verhältnismenge an Säure; nach einigen Behandlungen mit Wasser, die ebenfalls ähnliche Scheidungen hervorbrachten, behielt es gar keinen Ueberschuß von Säure mehr. Da der gesäuerte phosphorsaure Kalk, wie dieser Versuch beweiset, ungleiche Verhältnismengen von Säure enthalten kann: so hat wahrscheinlich der von mir untersuchte weniger Säure, als der von Fourcroy und Bauquelin zerlegte in sich enthalten. (Anmerkung XIII.)

Der Alkohol schied von dem gesäuerten phosphorsaurer Kalk den größten Theil der überschüssigen Säure, die nur ein wenig Kalk bei sich behielt; aber er konnte ihm diesen Ueberschuß nicht gänzlich entziehen, das Wasser aber brachte hernach diese Scheidung zu Stande.

Wenn man auf einmahl eine große Menge Alkohol auf den gesäuerten phosphorsauren Kalk gießt, so nimmt er Phosphorsäure auf, die nur wenig Kalk an sich hält; nimmt man aber nur eine kleine Verhältnismenge Alkohol, so löset sich weit mehr Kalk auf, weil die mehr concentrirte Säure stärker auf diese Grundlage wirken kann.

Es ist also ausgemacht, daß der gesäuerte phosphorsaure Kalk nach den Umständen einen ungleichen Ueberschuß von Säure enthält; in der That sagen Fourcroy und

Bauquelin selbst, daß sich beim Aufgießen der Schwefelsäure auf eine Auflösung von gesäuertem phosphorsauren Kalk, der aus Knochen vermittelt der Salz- oder Salpetersäure erhalten war, ein schwefelsaurer Kalk niederschlug, woraus sie schließen, daß die Schwefelsäure der Phosphorsäure einen größern Antheil von Kalk als die beiden andern Säuren zu entziehen vermag. Eine große Anzahl anderer Umstände können ebenfalls, die bei diesem gesäuerten phosphorsauren Salze in Verbindung tretenden Verhältnismengen abändern, und man muß dasselbe folglich nur als das veränderliche Resultat einer Verwandtschaft betrachten, deren Wirkung sich nach dem Maaß der ihr widerstrebenden abändert.

Der gesäuerte phosphorsaure Kalk hat demnach völlig ähnliche Eigenschaften mit dem gesäuerten schwefelsauren Kali oder Natron. Der Unterschied beider Salze liegt nur in dem Grad der Auflöslichkeit, die durch Entziehung von einem Antheil Säure, bei dem gesäuerten phosphorsauren Kalk ungleich geringer, als bei dem gesäuerten schwefelsauren Salze wird; so daß man jenes nur hinlänglich waschen darf, um eine Theilung von mehr oder minder sauren Verbindungen zu erhalten, da man hingegen bei den schwefelsauren Salzen dieser Art nur durch mehrere auf einander folgende Krystallisationen eben dasselbe erreicht.

203. Hieraus sieht man, welche Abänderung jene Theorie von zwei Verbindungspunkten erhält, deren einer ein neutrales Salz und der andere eine der vorigen ungleiche doch ebenfalls unveränderliche Verhältnismenge von Säure in dem feinigen liefert; weit entfernt davon, daß diese beiden Punkte die einzig möglichen wären, so können

alle Mittelstufen zwischen ihnen statt finden, und ihre Eigenschaften, besonders die Auflöslichkeit, richten sich nach diesen Verhältnismengen: je weiter man sich vom neutralen Zustande entfernt, desto mehr wächst die Auflöslichkeit, weil auf jener Stufe die Wirkung der Verwandtschaft am stärksten ist; allein beim gesäuerten phosphorsauren Kalk wirken zwei Ursachen zur Erhöhung der Unauflöslichkeit mit: erstens die Kraft der Verwandtschaft des Kalks, die in dem Maaße wächst, wie die Phosphorsäure abnimmt, und zweitens das Uebergewicht seiner Cohäsionskraft, das aus gleichem Grunde größer wird.

Der schwefelsaure Baryt zeigt ebenfalls ähnliche Erscheinungen. Withering hatte bemerkt, daß sich in einer Auflösung desselben in sehr concentrirter Schwefelsäure, wenn man dieselbe der Luft ausgesetzt ließ, Krystalle bildeten *): ich habe diesen Versuch wiederholt, und die Krystallisation in dem Maaße vorgehen sehen, wie die Säure Feuchtigkeit anzog; man klärte die Flüssigkeit ab, und wusch die etwas unordentlichen Krystalle mit mehreren nach und nach zugegossenen Mengen von Alkohol, man ließ sie sogar mit demselben kochen, und er gab, mit einer Auflösung von salpetersaurem Baryt hernach untersucht, nur schwache Anzeigen von Schwefelsäure; aber durch nachherige Behandlung mit Wasser erhielt man vermittelt eben dieser Auflösung einen häufigen Niederschlag. Diese Krystalle waren demnach ein gesäuerter schwefelsaurer Baryt: der Alkohol konnte ihnen nur einen Theil der Schwefelsäure entziehen; aber das Wasser wirkte mit mehr Nachdruck darauf: ich habe mich

*) Philos. Trans. 1784.

davon versichert, daß die von demselben aufgenommene Schwefelsäure keinen Baryt weiter enthielt; aber ich habe nicht untersucht, ob öfteres Ausfüssen nöthig war, um diese gesäuerte schwefelsaure Verbindung zum neutralen Zustande zu bringen, oder ob man vielmehr zur Hervorbringung dieses Erfolges eine große Menge Wasser bedurfte.

204. Diesen Beobachtungen zufolge, muß man beim Zerlegen hier auf seiner Huth seyn, um sich gegen Irrthümer zu sichern, die aus den ungleichen Verhältnismengen sowohl bei den Niederschlägen, als auch sogar bei den durch das Krystallisiren erhaltenen Salzen entstehen können.

Wir haben eben gesehen, daß selbst der schwefelsaure Baryt einen Ueberschuß an Säure enthalten kann; aber die Verbindung des Kali und des Natron mit der Schwefelsäure können dieselbe noch weit leichter überschüssig beim Krystallisiren an sich halten, ohne daß auch nur ihre Gestalt dadurch abgeändert wird *); diese Ungleichheiten in den Verhältnismengen zeigen sich vorzüglich in den Verbindungen der Phosphorsäure, welches, wie mich dünkt, von ihrer großen Sättigungs = Capacität, und folglich von ihrer starken Wirksamkeit herrührt, so wie mir auch die Eigenschaft des Ammoniums und der Talk = Erde, leicht dreifache Salze zu bilden, aus eben derselben Quelle zu fließen scheint. Klaproth hat gezeigt, daß sich das phosphorsaure Natron mit einem Ueberschuß von Säure krystallisiren kann **); indessen strebt es doch nach einem

*) Man sehe die beiden letzten Absätze des 201. S.

**) Klaproth hat bewiesen, (m. s. Crell's chem. Ann. 1785. B. 1. S. 238) daß die Proustische Perlsäure keine eigen-

Ueberschusse an Grundlage, und Thénard *) hat bewiesen, daß es in diesem Zustande mitten in einer ein wenig sauren Flüssigkeit Krystalle ansetzen kann: wenn man vermittlest des Ammoniums einen durch einen Ueberschuß von Säure aufgelöst gehaltenen phosphorsauren Kalk niederschlägt, so erhält man durch die Krystallisation ein dreifaches Salz, worin eine gewisse Verhältnißmenge Kalk enthalten ist; bedient man sich aber zum Niederschlagen eines kohlensauren Ammoniums, so erhält man ein phosphorsaures Ammonium mit einer geringern Verhältnißmenge von Kalk, und diese Salze, besonders das letzte, lassen sich weder durch die Gestalt ihrer Krystalle, noch durch ihr übriges Ansehen, vom demjenigen unterscheiden, das bloß aus Ammonium und Phosphorsäure besteht.

205. Wir haben nur die Folgen betrachtet, die von der Verringerung des Umfangs bei den Bestandtheilen einer Verbindung herrühren, und die in dem Verbundenen eine stärkere Cohäsionskraft, als in seinen Bestandtheilen hervorbringen: allein wir haben bemerkt (30), daß die Auflöslichkeit der Salze durch ihre gegenseitige Einwirkung erhöht wird; auch sind einige Verbindungen zur Tropfbar-

thümliche Säure, sondern Phosphorsäure sey, die noch etwas Natron enthalte; aber er sagt nirgends, daß sich diese Verbindung krystallisiren lasse: im Gegentheil sagt er ausdrücklich, daß die Phosphorsäure in diesem unvollkommenen Sättigungszustande, als eine zähe Masse erscheine, die, wenn sie mit Natron völlig gesättigt wird, krystallisirbares Perlsalz darstelle.

F.

*) Ann. de Chim. Fruct. an 9. Scherer's allgem. Journ. der Chem. B. 9. S. 47.

keit geneigter, als es die Substanzen, woraus sie bestehen, einzeln für sich sind, so erhalten z. B. Schwefel und Phosphor durch ihre Vereinigung einen hohen Grad von Schmelzbarkeit, wie Pelletier gezeigt hat *): diese Thatsachen könnten einander zu widersprechen scheinen.

Man muß hier, wie ich es bei dem aus den Verbindungen sich entwickelnden Wärmestoffe gethan habe, zwei Ursachen unterscheiden, deren eine zuweilen das Uebergewicht über die andere erhält. Wenn zwei Substanzen auf einander einwirken, so verringert ihre Wirksamkeit mit der ganzen von ihr geäußerten Kraft die Wirkung der gegenseitigen Verwandtschaft zwischen den Massentheilchen jeder einzelnen Substanz: sie würde daher alle Verbindungen auflöslicher machen, als sie von Natur sind, wenn nicht die Verdichtung, welche nothwendig aus der Verbindung selbst entsteht, diese Wirkung aufhobe, und die entgegengesetzte hervorbrächte: wenn diese zweite Ursache nicht sehr kräftig ist, so haben die Wirkungen der ersten das Uebergewicht; daher muß man bei schwachen Verbindungen, wie diejenigen sind, die von einer gegenseitigen Einwirkung der Salze herrühren, die Auflöslichkeit vergrößert finden.

Die Folgen der größeren Verdichtung müssen verschwinden, sobald die Wirksamkeit des Wärmestoffs die Massentheilchen hinreichend von einander entfernt, und dies wird durch die Erfahrung bestätigt. Wenn sich eine Verbindung aus einer tropfbaren Flüssigkeit vermöge der erhaltenen Cohäsionskraft ausgeschieden hat, so zeigt sie, bei Erhöhung der Temperatur, eine stärkere Anlage zur Tropf-

*) Mém. de Chimie Tom I.

barkeit, als die mittlere zwischen den Anlagen beider Substanzen einzeln genommen; so schmilzt das salzsaure Silber, welches sich aus einer Flüssigkeit niedergeschlagen hat, bei einer sehr geringen Hitze, ob es gleich nur eine kleine Verhältnißmenge Säure enthält, der schwefelsaure Baryt, der nur bei einer hohen Temperatur verglaset, erhält eine viel größere Schmelzbarkeit durch die Einwirkung des salzsauren Kalks, von dem er sich im tropfbaren Zustande getrennt hatte, eben so befördert das schwefelsaure Natron beträchtlich das Tropfbarwerden des kohlensauren Kalks (Anm. I).

Eben darum, weil die Wirkungen der wechselseitigen Verwandtschaft, von welcher die Cohäsionskraft herrührt, auf diese Art durch die Wirksamkeit der Massentheilchen einer andern Substanz geschwächt werden, sind die Metallgemische weit schmelzbarer, als die einzelnen Metalle, woraus sie entstanden sind, wenn sie gleich bei der gewöhnlichen Temperatur weit härter und elastischer als jene waren; diese letzte Eigenschaft kommt von ihrer Verdichtung her, weicht aber sogleich einer größern Schmelzbarkeit, sobald ihre Ursache aufgehoben wird. Aus gleichem Grunde werden die an und für sich unschmelzbaren Erden durch ihre Mischung mit einander schmelzbar, und die Flüsse (Schmelzmittel) wirken nicht nur dadurch, daß sie einen verhältnißmäßigen Theil ihrer Schmelzbarkeit abgeben, sondern vorzüglich durch Verringerung der wechselseitigen Einwirkung zwischen den Massentheilchen der Substanz, deren Schmelzung sie beschleunigen.

Diejenigen Substanzen also, welche bei einer niedrigen Temperatur die mittlere Auflöslichkeit vermehren können, vermögen dies nur als eine von ihrer geringen Wirk-

samkeit herrührende Ausnahme: sie wirken alsdann auf eine ähnliche Weise, wie die Auflösungsmittel, welche den Umfang, den das Salz im krystallisirten Zustand hatte, dadurch vergrößern, daß sie die Wirkung der Anziehung, welche die Massentheilchen gegen einander haben, aufheben. Kommt nun dazu noch die Temperaturerhöhung, die ohnedies dahin strebt, die Wirkung zu vernichten, welche von der Annäherung der Massentheile herrührt, so unterstützt die chemische Verwandtschaft, welche die zusammengebrachten Substanzen (z. B. zwei Salze, zwei Metalle, zwei Erden etc.) gegen einander äußern, die Wirkung des Wärmestoffs, und vermehrt den Erfolg. Auf diese Art löset eine Flüssigkeit durch Beihülfe der Wärme eine größere Menge von Salz auf.

206. Die Folgen der wechselseitigen Wirksamkeit, von welcher die Verbindungen entstehen, sind bei gasförmigen Substanzen weit beträchtlicher, als bei den übrigen, weil die durch einerlei Kraft hervorgebrachten Umfangsveränderungen bei ihnen viel größer sind. Wir wollen diese aus andern Gesichtspunkten betrachtete Eigenthümlichkeit hier in Rücksicht auf die Verhältnismenge der Bestandtheile, auf die Unveränderlichkeit und auf die unterscheidenden Merkmale der daraus gebildeten Verbindungen untersuchen.

Wir haben gesehen, daß die ausdehnbaren Flüssigkeiten eine wechselseitige Wirksamkeit auch schon da äußern, wo ihre Kraft zur Hervorbringung von Umfangs-Veränderungen unzulänglich war (157), und daß sie alsdann nur eine schwache Verbindung erzeugen, die wir eine Auflösung genannt haben: wenn sie aber auf ihre respectiven Dimen-

sionen einzuwirken vermögen, so bilden sie eine Verbindung, und äußern, so lange dieselbe währt, eine abgeleitete Verwandtschaft.

Die Größe der Verdichtung kann zwar nicht als ein Maaßstab für die chemische Wirksamkeit betrachtet werden, doch muß sie eine Anzeige derselben seyn und verschiedene Eigenschaften in den Verbindungen hervorbringen.

Wenn das gegenseitige Einwirken ausdehnbarer Substanzen durch die Umstände verstärkt wird, und eine Verbindung zwischen ihnen zu Stande kommt, so müssen sie sich unter solchen Verhältnismengen vereinigen, wobei ihre Wirksamkeit die größte Kraft besitzt (197): sie müssen also gleichförmigere Verhältnismengen annehmen, als andere Verbindungen, weil die Zusammenziehung, die bei den ausdehnbaren Flüssigkeiten weit größer, als bei den tropfbaren ist, das Verbinden anderer Verhältnismengen weit stärker hindern muß. Wir dürfen daher bei ausdehnbaren Verbindungen, wobei eine große Verdichtung Statt findet, jene allmählig fortschreitenden Verbindungen, die wir bei den von uns untersuchten gesäuerten Salzen fanden, gar nicht erwarten; sondern man muß sogleich zu solchen Verbindungen kommen, die in ihren Verhältnismengen stets gleich oder doch nur wenig veränderlich sind.

Die Verdichtung hat hier eben dieselbe Folge, wie der Zuwachs an Cohäsionskraft bei tropfbaren Verbindungen: je stärker die Verdichtung ist, desto besser befördert sie das Ausscheiden der Verbindung, so wie es die Cohäsionskraft bei den Niederschlägen thut; und die einmahl gebildete Verbindung erhält sich so lange, bis die ihr entgegenwir-

fenden Kräfte über die Verwandtschaft, wodurch die Verdichtung entstand, das Uebergewicht erhalten (196).

207. Man sieht hieraus, wie Sauerstoff und Wasserstoff, die so lange, als sie bloß in einander aufgelöst und folglich in ihrem vorigen Umfange bleiben, auch jeder ihre eigenthümlichen Eigenschaften beibehielten, auf einmahl zu Wasser werden, so bald sie in Verbindung mit einander treten und dadurch einen viel kleinern Umfang einnehmen; und wie sie sich dabei von demjenigen, was für die Verhältnismengen, worin sie am kräftigsten auf einander wirken, überflüssig ist, entweder gänzlich losreißen, oder doch von dem einen oder dem andern Bestandtheile nur eine kleine dem Einwirken des Wassers unterliegende Menge mit sich nehmen, die sich dann, da sie nicht eine gleiche Verdichtung erlitten hat, durch eine weit schwächere Ursache wieder ausscheiden läßt.

Die Verdichtung der Bestandtheile ist so beträchtlich, daß sich aus der Mischung des Sauerstoff- und Wasserstoffgases, deren specifisches Gewicht 0,1947 betragen würde, wenn das Gewicht der Luft 0,46 wäre, ein ausdehnbarer Dampf mit dem specifischen Gewicht von 0,33 bildet *);

*) Ein franz. Cub. Zoll Sauerstoffgas wiegt ungefähr 0,51 Grains und 2 Cub. Zoll Wasserstoffgas 0,07 Gr.; also 3 Cub. Zoll Knall-Luft 0,58 Gr.; folglich 1 Cub. Zoll, 0,19 Gr. Wenn ferner 1 Cub. Zoll atmosphärische Luft 0,46 Gr. wiegt, und sich das spec. Gewicht derselben nach Saussure (man sehe oben S. 169. S. 309) zum spec. Gewicht des Wasserdampfs wie 14 zu 10 verhält, so wiegt 1 Cub. Zoll Wasserdampf 0,33. Nun beziehen sich zwar diese Bestimmungen sämmtlich auf einen Druck von 28'' Quecksilber, und eine Temperatur von 10° R.;

allein dieser Dampfzustand rührt von einem so wenig nachdrucksvollen Einwirken der Wärme her, daß diese nur eine geringe ausdehnsame Spannung darin hervorbringt, und durch einen geringen Druck daraus entfernt wird; so daß dadurch das specifische Gewicht dieser gasförmigen Substanz bei einerlei Temperatur tausendmahl geringer wird.

Das Ammonium ist ebenfalls aus zwei ausdehn samen Bestandtheilen zusammengesetzt, die eine große Verdichtung erlitten haben; denn wenn man Ammoniumgas durch den elektrischen Funken zerlegt, so nimmt es einen fast zweimahl so großen Raum ein: auch sind im Ammonium die Verhältnismengen seiner Bestandtheile unveränderlich.

Dagegen kann das Salpetergas, dessen Bestandtheile nur eine geringe Verdichtung erlitten haben, leicht in neue Verbindungen treten: durch bloße Berührung verbindet es sich mit dem Sauerstoffgas, welches sich in solchen Verhältnissen, wo die respective Wirksamkeit den größten Erfolg hervorbringt, mit ihm zu vereinigen strebt: aber weit stärker zieht es sich durch Beihülfe des Wassers zusammen, und vermittelst desselben bildet sich die Salpetersäure.

Obgleich das Salpetergas aus wenig verdichteten Bestandtheilen zusammengesetzt ist, ob es gleich sehr leicht neue Verbindungen bildet und seinen Sauerstoff an schwach

der Wasserdampf hat aber in dem Augenblick, wo er durch Entzündung der Knall-Luft entsteht, eine Hitze, die bis zum Glühen geht: allein die Knall-Luft erhält in demselben Augenblick dieselbe Hitze, und wenn Gay-Lussac's Satz (s. oben S. 108. S. 171 ff.) uneingeschränkt unter allen Temperaturen gilt, so ist das Verhältniß der spec. Gewichte bei der Entzündung gerade so, wie bei 10° R.

wirkende Substanzen abtritt, so widersteht es doch der Wärme, welche seine Bestandtheile von einander zu trennen bemüht ist und das geringe Zusammenziehen derselben scheint doch zur vesteren Erhaltung ihrer Verbindung zu dienen, weil die Wärme nur sehr wenig Ungleichheit in die ausdehnsame Kraft bringt, welche sie zu trennen bemüht ist.

208. Ich will diese Betrachtungen auf die Eigenschaften einer Verbindung anwenden, in welcher sich eine gasförmige Substanz verdichtet und eine feste in den ausdehn samen Zustand versetzt befindet: alle übrigen bieten ähnliche Eigenschaften dar.

Der Schwefel verbindet sich bei einer nicht sehr hohen Temperatur mit dem Sauerstoffe so weit, bis er im festen Zustande nicht mehr kräftig genug ist, um die Ausdehnung desselben zu besiegen. Bis dahin scheint er denselben in Verhältnismengen anzunehmen, die fortschreitend immer größer werden können, weil seine dabei erlittene Verdichtung so unbedeutend ist, daß sie den Zustand seiner Wirksamkeit nicht merklich ändert, und weil ebenfalls kein Unterschied in dem Verdichtungsstande des sich verdichtenden Sauerstoffs Statt findet.

Wenn man hingegen den Schwefel, anstatt bei der Temperatur zu lassen, wo diese Verbindung vorgehen kann, in Dampf verwandelt, so geht er sogleich zu der Sättigungsstufe über, auf dem sich die schweflichte Säure bildet, deren Bestandtheile sich schon, im Vergleich gegen die bei dieser Temperatur ihnen eigenthümliche Ausdehnung, in einem ansehnlichen Grade verdichtet haben: in diesem Zustande setzen sie allen Veränderungen, folglich auch der

Einwirkung des Sauerstoffgases selbst, einen ziemlich starken Widerstand entgegen; wenn sich die Temperatur nicht erhöht, so muß die ganze Wirkung dieser Verdichtung überwunden werden, ehe sie in einen andern Zustand von Verbindung gelangen können: wird aber die Temperatur hinreichend erhöht, um sogleich die Wirkung dieser Verdichtung zu überwiegen, so wird die wechselseitige Verwandtschaft zwischen dem Schwefel und dem Sauerstoffe ihre Wirkung zu äußern fortfahren, und wird die Schwefelsäure mit solchen Verhältnismengen zwischen beiden hervorbringen, unter denen diese Wirkung am kräftigsten ist; jenseits derselben wird die Aeußerung der Verwandtschaft schwächer, und sie vermag nicht weiter, dem Widerstande der Ausdehnbarkeit im Sauerstoffgase, welcher bei der erforderlichen hohen Temperatur immer größer wird, das Gleichgewicht zu halten.

Die Schwefelsäure wird also auf dem Punkte gebildet, wo sich das wechselseitige Einwirken am nachdrücklichsten äußert: auf diesem Punkte ist die Verdichtung im Vergleich mit der Temperatur am stärksten, und die Verbindung am innigsten; wie man daraus sieht, daß die Schwefelsäure in diesem Zustande den Sauerstoff am kräftigsten an sich hält.

Ein noch höherer Wärmegrad, der durch die Ausdehnung die Wirkung dieser Verdichtung aufwäge, würde die Säure durch den Zuwachs zerstören, den die Ausdehnbarkeit des Sauerstoffgases im Vergleich gegen die Ausdehnbarkeit des Schwefels dadurch erhalten würde.

Ist der Sauerstoff in einer Verbindung, wo er aber nur durch eine schwache Verwandtschaft gehalten wird,

schon verdichtet, und setzt ihm der Schwefel seinerseits keinen Widerstand der Cohäsion entgegen, wie in den geschwefelten Alkalien; so kann der Sauerstoff bei einer niedrigen Temperatur den Zustand, wo sich die stärkste Einwirkung äußert, zu Stande bringen, ohne daß der Schwefel durch die Mittelstufe der schwefelichten Säure geht.

Wenn man eine schwefelichtsaure Verbindung der Einwirkung des Feuers aussetzt, so hebt man die Wirkung der Verdichtung auf, vermöge deren sich die schwefelichte Säure behauptet, sie geht zu der Verdichtungsstufe über, wo sich die stärkste Wirksamkeit äußert, und die schwefelichtsaure Verbindung wird zu einer schwefelsauren.

209. Ich wende hier bloß dasjenige an, was uns die Beobachtung bei der Krystallisation der Salze, die als gesäuert vorkommen können, deutlicher zeigt. Sie nehmen unter gewissen Umständen einen Ueberschuß von Säure auf; sie krystallisiren sich im neutralen Zustande, wenn nicht die stärkste Wirksamkeit, die ihre Bestandtheile zu äußern vermögen, einen Widerstand findet, der sich diesem Vorgange widersetzt: hier verbindet sich der Sauerstoff auf dem Punkte seiner stärksten Wirksamkeit, wenn der Zustand des Schwefels nebst seinem eigenen es ihm gestatten; er bildet eine andere Verbindung, wenn er diese nicht vollständig zu Stande zu bringen vermag. So wie es aber Salze giebt, deren Cohäsionskraft so groß ist, daß sie sich mit immer fast gleichförmigen Verhältnismengen abscheiden, so giebt es auch ausdehnsame Verbindungen, deren Verhältnismengen unveränderlich sind.

Wenn also die Wärme das Verbinden einer festen Substanz mit einer ausdehn samen, durch Vereinigung der

da=

dagegen strebenden Cohäsionskraft befördert (156); so bringt sie nach dem Grade ihrer Stärke und nach dem Zustande des Dampfs, den sie zu erzeugen vermag, ungleiche Wirkung in Rücksicht auf die Verhältnismengen hervor.

Daß die Wärme unter den Umständen, wo sie Verbindungen mit ausdehnensamen Substanzen erzeugt, die sich bei niedrigerer Temperatur nicht bilden können, nur dadurch wirksam ist, daß sie die Substanzen in diejenige Lage setzt, wo sie die stärkste Verwandtschaft zu äußern vermögen, läßt sich gar nicht bezweifeln, wenn man bedenkt, daß die Aufhebung der Cohäsionskraft hinreichend ist, um eben dieselbe Verbindung bei niedriger Temperatur möglich zu machen. Es bedarf einer großen Hitze, um Silber mit Kupfer zu verbinden: nimmt man aber salzsaures Silber, so verbindet man es vermittelst eines mittelmäßigen Reibens mit dem Kupfer, obgleich hier seine Verbindung mit dem Sauerstoff und der Salzsäure einer andern Verbindung hinderlich seyn mußte; aber die Vereinzelung seiner Theile wirkt hier stärker, als jene Verbindung, und es verbindet sich mit dem Kupfer ohne Beihülfe der Wärme.

Noch mehr! Die Wärme muß den Verbindungen ausdehnensamer Substanzen in sofern nachtheilig seyn, als sie ihren Bestandtheilen eine grössere Spannung mittheilt; aber ihre Wirkung, die sie durch Veränderung der Anlagen in den Substanzen, die sich mit jenen verbinden sollen, hervorbringt, ist kräftiger, als jene Ursache der Trennung: indessen zerlegt sie durch übermäßige Stärke eben die Verbindungen, die sie veranlaßt hatte, und auf diese Weise hebt sie die abgeleitete Verwandtschaft auf, und setzt die Grundverwandtschaften in deren Stelle (124).

210. Um dasjenige, was ich in diesem Kapitel auseinander gesetzt habe, zu übersehen, muß man dasjenige, was allen Verbindungen gemeinschaftlich ist, von dem, was den festen, tropfbaren oder ausdehnbaren Verbindungen angehört, und endlich von dem unterscheiden, was dem Uebergange aus einem Zustand in den andern eigenthümlich ist.

- 1) Die Verbindungen, bei denen nur eine geringe Verdichtung vorgeht, können unter allen Verhältnismengen zu Stande kommen: sie sind nur durch die Sättigung, das heißt: durch die Verringerung derjenigen Wirksamkeit beschränkt, welche entweder die Cohäsionskraft, oder die Ungleichheit des specifischen Gewichts, oder jeden andern Widerstand gegen das Verbinden zu besiegen hat. In der That kommen die Metallgemische, die Gläser, die mineralischen Verbindungen mit sehr mannichfaltigen Verhältnismengen vor, bei denen man selten jene Unterbrechungen wahrnimmt, die von einem Widerstande der Cohäsion herrühren. Die Salze verbinden sich mit dem Wasser in jeder Verhältnismenge bis zum Sättigungspunkt.
- 2) Wenn irgend ein Hinderniß dem stetigen Fortgange der Verbindung entgegensteht, und eine Anhäufung von Kraft erforderlich macht; so nimmt die Verbindung in dem Augenblicke, wo dasselbe besiegt ist, die ganze Menge, nebst allen den Eigenschaften an, die sie bei einem stetigen Fortschreiten erlangt haben würde, so wie das Wasser beim Sieden allen den Wärmestoff aufnimmt, der dem dampfförmigen Zustande zukommt.

Bei den wegen ihrer Unauflöslichkeit sich abscheidenden Verbindungen liegt dieses Hinderniß in der Cohäsionskraft; aber sie nehmen nicht immer diejenigen Verhältnißmengen an, wodurch sie am unauflöslichsten werden müßten; sie können, nach den zur Wirksamkeit gelangenden Mengen, einen Ueberschuß des einen oder des andern Bestandtheils enthalten; so daß es nur eine kleine Anzahl von unauflöslichen Verbindungen giebt, deren Bestandtheile unveränderlich sind.

3) Um eine Auscheidung zu bewirken, muß die von dem wechselseitigen Einwirken herrührende Cohäsionskraft größer, als die von eben diesem wechselseitigen Einwirken entspringende Verminderung der in jedem Bestandtheile vorhandenen Cohäsionskraft werden; aber die Verdichtung verliert durch die vermöge des Wärmestoffs hervorgebrachte Entfernung der Massentheilchen von einander ihren Erfolg, so daß die wegen ihrer Unauflöslichkeit sich auscheidenden Verbindungen hernach, vermittelt der wechselseitigen Einwirkung ihrer Bestandtheile auflöslicher werden. Dadurch, daß die Verwandtschaft des Wassers die wechselseitige Verwandtschaft zwischen den Massentheilchen eines Salzes überwiegt, die durch diese Verbindung hervorgebrachte Dichtigkeit aber geringer ist, als sie vorher in dem festen Körper war, entsteht in der Auflösung eine Vergrößerung des Umfangs, nebst Erkaltung; allein dieser Erfolg kann nur bei den schwachen Verbindungen Statt finden.

Man muß daher bei einer schwachen Verbindung

die von der Verdichtung und die von der wechselseitigen Verwandtschaft beider Substanzen herrührende Wirkung unterscheiden. Durch jene wird die Cohäsionskraft in der Verbindung vergrößert, durch diese wird die Cohäsionskraft, welche die Bestandtheile der Substanz vor der Verbindung hatten verkleinert: ist die erste Wirkung schwach, so erhält die zweite das Uebergewicht, und auf diese Art entstehen die Verbindungen, die auflöslicher sind, als jeder ihrer Bestandtheile einzeln genommen.

- 4) Beim wechselseitigen Einwirken ausdehnbarer Substanzen können die Wirkungen der Verdichtung weit beträchtlicher seyn; daher bilden sie häufig Verbindungen mit unveränderlichen Verhältnismengen. Wenn indessen die wechselseitige Einwirkung nicht stark ist, und keine zu große Ungleichheit der Verdichtung hervorbringt, so können die Verhältnismengen auch sehr beträchtlich von einander abweichen; so können die Kohlen = Wasserstoff = Gasarten (*les gaz hydrogènes carburés*), die oxydirten Kohlen = Wasserstoff = Gasarten (*les gaz hydrogènes oxycarburés*), die Schwefel = Wasserstoff = Gasarten (*les gaz hydrogènes sulfurés*), und die Phosphor = Wasserstoff = Gasarten (*les gaz hydrogènes phosphorés*), sehr ungleiche Verhältnismengen ihrer Bestandtheile annehmen.

211. Wenn sich eine ausdehnbare Flüssigkeit in einer Verbindung verdichtet befindet, so bildet sie eine eigene Substanz, die so lange gleich einer einfachen wirksam ist, als die Ursachen, welche die Verbindung erzeugten, nicht

aufgehoben sind: diese Verbindung kann sich also auflösen, oder sich noch auf Neue mit ausdehn samen, tropfba ren, oder festen Körpern vereinigen.

Die Verbindungen einer ausdehn samen Flüssigkeit können demnach eben so wie die übrigen, entweder unter allen Verhältnismengen vorgehen, oder durch eintretende Hindernisse mehr oder weniger beschränkt seyn. Bildet sich eine Verbindung aus zwei Gas = Arten, und wirken dieselben kräftig genug auf einander, um ihren respektiven Umfang zu verändern: so nimmt sie diejenigen Verhältnismengen an, welche dem Punkte der stärksten Wirksamkeit zukommen. Verbindet sich ein gasförmiger mit einem tropfba ren Körper, so scheinen die Verhältnismengen nur durch den Widerstand der Ausdehn samkeit beschränkt, weil die ausdehn same Flüssigkeit, indem sie sich auflöst, in einen fast gleichförmigen Zustand gebracht wird; und so giebt es ebenfalls, wenn eine tropfbare Flüssigkeit von einer ausdehn samen aufgelöst wird, keine andere Gränze, als in dem Dichtigkeitszustande des tropfba ren in die Gasform übergegangenen Körpers, weil in diesem Zustande ein anderes Gas seinen Umfang nur durch den gemeinen Druck verändern kann.

Wenn eine ausdehn same Flüssigkeit mit einem festen Körper in Verbindung tritt, so wird sie in dem Maße stärker verdichtet, wie die von ihm erlittene Einwirkung stärker ist, und diese Ungleichheit kann zuweilen groß genug seyn, um bestimmte Sättigungspunkte zu geben; dies ist der Fall bei einigen metallischen Dryden, wie ich in dem besondern Abschnitt über dieselben zeigen werde: im Allgemeinen aber scheinen die festen Körper nach und nach größere Verhältnismengen von den ausdehn samen Flüssigkeiten

in sich aufzunehmen, bis sie die Cohäsionskraft nicht mehr überwinden können: so verbinden sich Schwefel, Phosphor und Kohle mit einer veränderlichen Verhältnismenge von Sauerstoff, bis sie bei einer gegebenen Temperatur die ganze Menge desselben, deren Ausdehnbarkeit sie zu überwinden vermögen, aufgenommen haben.

Die Verhältnismengen, mit welchen Substanzen sich ausscheiden, und abgesondert hervortreten, entstehen bloß aus der Wirkung, vermöge deren die chemische Wirksamkeit eine Verdichtung hervorbringt; aber sie kommen nur da zum Vorschein, wo die Verdichtung beträchtlich genug ist, um die von ihnen geäußerte Wirkung in eine abgeleitete Verwandtschaft zu verändern: sie sind selten unwandelbar, sondern sie können sich innerhalb gewisser Gränzen ändern, die von der Stufe der Verdichtung abhängen, und alsdann ändern sich die Eigenschaften der Verbindung entweder nach dem Uebermaße des einen Bestandtheils, wie bei den gesäuerten und alkalisirten Salzen, oder nach hinzukommender Mitwirkung einer andern Substanz, wodurch die Wirksamkeit eines Bestandtheils geschwächt wird, wie bei den Niederschlägen.

212. Diese Beobachtungen beweisen sämtlich:

- 1) daß eben dieselbe Kraft, welche, verstärkt durch Kälte oder durch Verminderung der Wärme, das Gefrieren und die Abscheidung des Eises vom Wasser bewirkt, und welche in dem höheren Grade, in welchem sie sich bei den Verbindungen äußert, die Krystallisation und die Niederschläge veranlaßt, auch die Ursache der bestimmten Verhältnismengen in den Bestandtheilen der

Verbindungen und der Unveränderlichkeit in diesen Verbindungen ist.

2) Daß eben dieselbe Ursache, wodurch die Dämpfe zu tropfbaren oder festen Körpern werden, unter gewissen Umständen, wo diese Kraft weit mächtiger ist, auch die Verdichtung ausdehnbarer Flüssigkeiten in den Verbindungen und die Verhältnismengen veranlaßt, die sich vorzüglich nach der höchsten Stufe der wechselseitigen Wirksamkeit bestimmen.

3) Endlich scheinen sie mir alle den Satz zu bestätigen, daß unter solchen Umständen, wo die verstärkenden Ursachen für die Aeußerungen der wechselseitigen Wirksamkeit zwischen den Massentheilchen nicht mächtig genug sind, um sie durch die Cohäsionskraft oder die Zusammenziehung zu trennen, die sämtlichen vorhandenen Substanzen im zusammengesetzten Verhältnisse ihrer Menge und ihrer Verwandtschaft wirken.

213. Ich habe die Wirkungen der Verwandtschaft, welche die Verbindungen und die gegenseitige Sättigung zwischen den Eigenschaften der Substanzen, oder zwischen ihren Bestrebungen nach Verbindung erzeugt, von den Wirkungen der wechselseitigen Verwandtschaft zwischen den Massentheilchen einer Substanz oder einer Verbindung unterschieden (43); aber ich habe noch nicht den Trennungspunkt angegeben, der sich zwischen diesen beiden Aeußerungen einer und eben derselben Ursache befinden muß.

Die ausdehnbaren Flüssigkeiten äußern keine wechselseitige Wirksamkeit, die sich mit der Kraft, wovon der Zusammenhang bei den festen Körpern herrührt, vergleichen ließe; indessen lösen sie sich gegenseitig auf, und einige

äußern eine so kräftige Verwandtschaft, daß dadurch eine große Menge des vorher in jedem Gas befindlichen Wärmestoffes ausgeschieden wird, und daß sie zusammen eine neue Verbindung bilden, worin die Ausdehnbarkeit weit geringer ist, und worin ihre Eigenschaften mehr oder weniger vollständig durch einander gesättigt sind.

Die tropfbaren Körper selbst zeigen nur schwache Spuren von jener Kraft, welche die Cohäsion hervorbringt: man darf nur den Druck auf sie vermindern, so nehmen sie von selbst den ausdehnbaren Zustand an; doch besitzt ihre Verwandtschaft die volle Thätigkeit, welche die Verbindungen bildet.

Ich schließe hieraus, daß die Verwandtschaft als Urquelle der Verbindung, einen viel größern Umfang von Wirksamkeit habe, als die Cohäsionskraft; daß die durch diese hervorgebrachte Wirksamkeit der Massentheilchen bei den Verbindungen selbst nur eine Folge der erstern sey, daß diese Wirksamkeit bei dem Akt der Verbindung nur wenig Einfluß haben könne; und daß folglich die Gestalt der Massentheilchen mit der Verwandtschaft, wodurch sie hervorgebracht werden, beinahe gar keinen Zusammenhang habe.

Wenn man annehmen wollte, daß die Massentheilchen des Sauerstoff- und des Wasserstoff-Gases eine eigenenthümliche Gestalt hätten, könnte man deshalb wohl glauben, daß diese Gestalt auf die Bildung des Wassers einen Einfluß habe, da sich in diesem, welches fast zweitausendmal so stark verdichtet ist, die Gestalt der Massentheilchen nicht früher zu offenbaren und bemerkbare Wirkungen her-

vorzubringen anfängt, als bis es eine neue Verdichtung (bey dem Gefrieren) erlitten hat.

Erst alsdann, wenn die integrirenden Theile einer Verbindung einander hinlänglich nahe gebracht sind, fangen sie an, eine gegenseitige Wirksamkeit zu äußern, deren Erfolg in dem Maaße stärker wird, als sie einander noch näher kommen; eben so ist die Gravitation allen Körpern gemein, aber nur sehr beträchtliche Massen können auf ihre Wirkung bei kleinen Körpern in ihrer Nachbarschaft einen merklichen Einfluß haben *).

Es scheint sogar, als wenn die Massentheilchen, wenn sie sich von einander sehr fern befinden, gar keine bestimmte Gestalt haben, sondern daß sie, der ausdehnenden Kraft gehorsam, diejenige annehmen, die aus einem nach allen Richtungen wirklichen Bestreben entspringt: auch sind bei den ausdehnenden Flüssigkeiten gar keine, und bei den tropfbaren sehr wenige Eigenschaften zu bemerken, die man einer besondern Gestalt der Massentheilchen beimessen könnte. Es scheint, als wenn sie nicht eher eine bestimmte Gestalt annehmen, als wenn sie durch eine Wirkung der Verwandtschaft mehr verdichtet werden, oder, ohne eine Veränderung des Sättigungszustandes, von der Kraft, welche sie näher an einander zu bringen sucht, und von dem Widerstande ihres Wärmestoffs, der dieß zu hindern bemüht ist, nach entgegengesetzten Richtungen gedrängt werden.

*) Nur ungeheure Bergmassen sind im Stande, das Blei-Loth ein klein wenig aus seiner lothrechten Richtung abzulenken. Gehler's phys. Wörterbuch B. II. S. 535. F.

Die Gestalt, welche die integrireenden Theile alsdann annehmen, kann nur in so fern zu ihren chemischen Eigenschaften beitragen, als sie das specifische Gewicht, oder auch die Cohäsion, verstärkt oder schwächt: wenn sich in einer erdigen oder metallischen Auflösung ein Niederschlag bildet, so sind dessen Menge und dessen Eigenschaften ganz unabhängig von den Umständen, welche die gegenseitige Wirksamkeit der Massentheilchen nach Maaßgabe ihrer Gestalt befördern könnte: die Cohäsionskraft wird erzeugt, aber die Gestalt hat noch keinen Einfluß auf die Eigenschaften der einzelnen integrireenden Theilchen; alsdann erst, wenn diese ruhig und langsam aufeinander einwirken können, kann ihre Gestalt die Gestalt der sich bildenden Gruppen bestimmen: und nun zeigen sich erst die Erscheinungen der Krystallisation.

Newton hat mit dem Tieffinn, den man in allen seinen Ansichten findet, den Unterschied zwischen den Erscheinungen derjenigen Verwandtschaft, welche die Verbindungen bildet, und zwischen derjenigen angegeben, vermöge deren ihre Massentheilchen bei der Krystallisation sich symmetrisch ordnen.

Nachdem er die Wirkungen der Verwandtschaft, welche mehrere Verbindungen erzeugt, beschrieben hat, geht er folgendermaassen zu den Wirkungen der Krystallisation über *).

„Wenn man die Auflösung irgend eines Salzes in einer tropfbaren Flüssigkeit, bis zum Salzhäutchen abdampft, und dann erkalten läßt, so schießt sogleich das Salz in

*) Opt. Lib. III. Quaest. 31. (In der Lausanner Ausg. von 1740 S. 314).

„in regelmässigen Gestalten an. Es erhellet hieraus, daß die Salztheilchen, vor ihrer Verdichtung, in der Flüssigkeit gleichweit von einander entfernt, und in einer regelmässigen Ordnung schwimmen; und daß sie folglich in diesem Zustand mit einer Kraft auf einander gewirkt haben, welche in gleichen Entfernungen gleich, in ungleichen ungleich ist. Denn nur durch eine solche Kraft werden sie sich in dem ganzen Raum in regelmässiger Ordnung vertheilen: ohne dieselbe aber könnten sie bloß unregelmässig verbreitet umherschweben, und würden dann auch ohne alle Regelmässigkeit, wie sie der Zufall zusammenführte, anschließen.“

Erst alsdann, wenn diese gegenseitige Einwirkung bemerkbare Folgen hervorzubringen vermag, fängt die Gestalt dieser Massentheilchen an, auf die Erscheinungen Einfluß zu äußern: alsdann nehmen diese Theilchen diejenige Stellung an, in welcher sich die stets nach ihrer Vereinigung strebende Verwandtschaft aufs vortheilhafteste äußern kann. Nur bei einer von dem Gefrieren nicht weit entfernten Erkaltung wird man im Wasser eine Erscheinung gewahr, die von der Gestalt, welche seine Massentheilchen anzunehmen bemüht sind, abhängig ist; aber wenn das Gefrieren plötzlich geschieht, so ordnen sie sich nicht mehr symmetrisch; doch leiten alle übrigen Wirkungen der Cohäsionskraft dadurch keine Abänderung.

Die Gestalt der Theilchen, die man in einem dehnbaren Metall voraussehen mag, kann sich unmöglich erhalten, oder ändert gänzlich ihre Beziehungen, wenn man dasselbe hämmert, oder Drath daraus zieht, indessen bleiben seine Eigenschaften durchaus eben dieselben, oder ändern sich nur

in so fern, als es die Annäherung der Theile natürlich mit sich bringt.

Die Erscheinungen der Krystallisation erfolgen also nur eben aus der Schwäche der sie erzeugenden chemischen Wirksamkeit, und aus der Ruhe, welche sie vor allen Störungen sichert: allein von ihr werden keine Verbindungen veranlaßt, oder wenn sie unter gewissen Umständen einen geringen Einfluß dabei haben kann; so muß man sich doch bei der Erklärung chemischer Erscheinungen davor hüten, ihr einen andern beizumessen, und vorzüglich den Zustand der Verbindungen von ihr ableiten zu wollen. Wollte man der Gestalt der Massentheilchen eine Wirksamkeit zuschreiben, wie wollte man die als verschieden angenommenen Gestalten in fünf oder sechs im Wasser mit einander verbundenen Säuren, und die Gestalten der Bestandtheile jeder Säure und des Wassers einander mit einer solchen Geschicklichkeit ausweichen lassen, daß das Ganze eine gleichartige Flüssigkeit bildet, welche den Lichtstrahlen ganz freien Durchgang gestattet.

Wollte man behaupten, das schwefelsaure Ammonium besitze in seinen integrirenden Theilchen eine Gestalt, wodurch nicht nur seine Krystallisation, sondern auch seine Verbindung bestimmt werde; so müßte man diese Gestalt von der Form theils der Massentheilchen des Schwefels und des Sauerstoffs, die sich zuerst zur Schwefelsäure vereinigt haben, und theils außerdem der Massentheilchen des Wasserstoffs und Stickstoffs ableiten. Allein das schwefelsaure Ammonium kann mit mehreren Stoffen in noch mehr zusammengesetzte Verbindungen treten, die sich verschieden krystallisiren: können so zahlreiche Bestandtheile,

deren jeder, nach den geometrischen Eigenthümlichkeiten einer bestimmten Figur, seinen Beitrag lieferte, wohl regelmäßige und genau bestimmte Resultate hervorbringen?

214. Man muß also, meines Erachtens, die Erscheinungen der Verwandtschaft, von welcher die Verbindungen, und die Cohäsionskraft welche ihre Eigenthümlichkeiten modificirt, erzeugt werden, man muß, sage ich, diese Kraft unterscheiden, von den Erscheinungen der Krystallisation, welche von einer schwachen, untergeordneten (*sécondaire*) Wirksamkeit herrühren, worin eben deshalb das Wasser, ob es gleich gegen die integrirenden Theile der Krystalle wenig Verwandtschaft äußert, viele Abänderungen hervorbringen kann (Num. XIV.). Diese darf man nur als eine Folge der eben im Entstehen begriffenen Cohäsionskraft ansehen, welche sich so langsam und so mäßig äußert, daß die Gestalt, welche die Aggregattheile angenommen haben, zwar auf ihre Vereinigung Einfluß haben kann, welche man aber nicht, als eine die Verbindung bewirkende Kraft mitrechnen muß, und welche nur einigermaßen die Cohäsionskraft zu modificiren vermag. Man kann sie also nicht als eine Ursache der sich bildenden Verbindungen und der Verhältnismengen in denselben ansehen. Dies ist so ausgemacht, daß man bei Aufhebung der Cohäsion durch die Auflösung, die sämtlichen Eigenschaften eines Salzes, die von seinem Sättigungszustande herrühren, gar nicht verändert findet, bloß die Trägheit *) der Cohäsion abgerechnet, deren Folgen ich beschrieben habe.

*) l'inertie; die Unbeweglichkeit der Theile, indem sie im festen Zustande durch die Cohäsionskraft an einander haften.

Wenn die Verbindungen nur selten in ihren Verhältnismengen unveränderlich sind, wenn die Gestalt der Krystalle nur ein unsicheres Zeichen ihres Zustandes ist; so muß man auch dem Wortzeichen der Nomenclatur einen eben so großen Spielraum zugestehen, als wir vermöge der Beobachtung in den Verhältnismengen der Bestandtheile selbst einräumen müssen.

Man kann nur dadurch der Gleichförmigkeit der Verhältnismengen in den Verbindungen gewiß seyn, daß sie sich auf gleicher Sättigungsstufe befinden; allein dies ist schwer zu erkennen, außer am völlig neutralen Zustande bei den Verbindungen zwischen Säuren und Alkalien, und an der Gleichförmigkeit der characteristischen Eigenschaften, wie beim Wasser. Bei der größten Anzahl der Verbindungen giebt es nur zwei als bestimmt anzusehende Punkte, den Punkt der größten und den Punkt der kleinsten Sättigung.

Die Namen, wodurch die Zusammensetzung einer Substanz ausgedrückt wird, müssen in einem eben so weiten Sinn genommen werden: sollen sie aber die Haupteigenschaften einer Substanz und ihre Zusammensetzung bezeichnen, als auf welcher Bezeichnung der vorzügliche Nutzen der Nomenclatur beruht; so ist es wichtig, daß die Bedeutung, worin sie genommen werden sollen, völlig genau bestimmt sey, und es ist zu wünschen, daß alle Chemiker unter einander überein kommen möchten, einerlei Bestimmungen zu folgen: dagegen können die Ausdrücke für die Benennung einfacher Substanzen, oder diejenigen, die man zu anderm Behufe auswählt, weit leichter veränderlich seyn. (Anm. XV. a.).

Zweites Kapitel.

Von der Wirksamkeit der Auflösungsmittel.

215. Da ich oben (Abschn. I. Kap. II.) von der Auflösung handelte, zog ich nur den Erfolg in Betrachtung, der aus der gegenseitigen Einwirkung der beiden Substanzen entsteht, die einen gleichförmigen Zustand annehmen, der nach der relativen Energie der einen oder der andern tropfbar oder gasförmig ist: nachher habe ich die Ausscheidungen der Verbindungen untersucht, die nach dem Maaße ihrer Auflöslichkeit Statt finden. Unter diesen Umständen verändert das Wasser, das ich hier als Repräsentanten der Auflösungsmittel nehme, den Sättigungszustand der in Verbindung befindlichen Substanzen nicht merklich: es wirkt bloß in so fern, als es die wechselseitigen Wirkungen der integrirenden Theile der Verbindung modificirt, so daß man es nur als den Gegner der Bestigkeit ansehen kann.

Die Eigenschaften der Auflösung, so wohl fester Körper in tropfbaren (14), als zweier tropfbaren in einander (20), als auch einer ausdehn samen Flüssigkeit in einer tropfbaren (153) zeigen indessen nicht bloß, daß sie die Folge des Strebens nach Verbindung ist, wodurch eine Sättigung der Eigenschaften bewirkt wird, und daß dies Streben nur in Ansehung der Intensität von demjenigen, wodurch die salzigen Substanzen gebildet werden, abweicht, sondern daß auch in den von ihr dargebotenen Erscheinungen die Gesetze der Verbindungen am deutlichsten vor Augen liegen.

Nur deshalb also, weil die Wirkung eines Auflösungsmittels geringer ist, als diejenige, welche die Bestandtheile einer Substanz vereinigt, betrachtet man bloß die davon herrührenden Folgen der Auflöslichkeit; in der That aber äußert es eben dieselbe Kraft, wie die Verwandtschaft, welche die Verbindung bewirkt, und deren Erfolg bei der Auflösung eines festen Körpers durch die Cohäsionskraft bei der Auflösung zweier tropfbaren durch den Unterschied des specifischen Gewichts, bei der Einwirkung eines tropfbaren auf ein Gas durch die Ausdehnbarkeit, und bei der Einwirkung einer ausdehnbaren auf eine tropfbare Flüssigkeit durch ihren Umfang und durch die Temperatur begrenzt wird.

Doch ist die Wirksamkeit dieser Auflösungsmittel nicht immer auf diese alleinige Folge bei den chemischen Verbindungen eingeschränkt; sondern sie kann, nach der wechselseitigen Einwirkung der Bestandtheile in denselben, auch den Sättigungszustand abändern, und alsdann muß sie den Kräften beigezählt werden, die zur Erzeugung von Verbindungen dienen.

Ich werde mich in diesem Kapitel besonders mit denen Veränderungen beschäftigen, die in dem Zustande der Verbindungen, und vorzüglich in den Verhältnismengen, deren Bestimmungsgründe ich im vorigen Kapitel angegeben habe, aus dieser Wirksamkeit der als Auflösungsmittel gebrauchten Substanzen entspringen können, deren Folgen man sehr häufig bei Erklärung der Resultate der chemischen Wirksamkeit nicht mit in Anschlag bringt.

Ich werde mich bemühen, die Umstände, wo man ihre Wirksamkeit außer Acht lassen muß, von denen zu unter-

unterscheiden, wo dieselbe unter den Ursachen der zu erklärenden Erscheinungen mitgerechnet werden muß; zu diesem Behuf muß ich auf Eigenschaften zurückkommen, die ich schon aus andern Gesichtspunkten untersucht habe.

219. Die Einwirkung des Wassers auf Säuren und Alkalien ist, im Verhältnisse gegen die Kraft, wodurch deren gegenseitige Verbindung bewirkt wird, gewöhnlich so schwach, daß man sie gar nicht in Betracht ziehen darf, obgleich in der That das gegenseitige Streben nach Verbindung, um die ganze Kraft verringert ist, vermöge deren jeder Bestandtheil von einem Auflösungsmittel festgehalten wird, wenn man diejenige wieder davon abrechnet, die es darauf verwendet, die gebildete Verbindung aufgelöst zu erhalten. Wenn demnach eine Säure auf eine alkalische Grundlage einwirkt, so verursacht die Wirksamkeit des Wassers gewöhnlich keine merkliche Veränderung in der wechselseitigen Sättigung zwischen beiden; sie vermindert bloß die Stärke der gegen die Cohäsionskraft ankämpfenden Säure, weil sie im Verhältniß der Wassermenge ihre Concentration schwächt: wirkt aber die tropfbare Flüssigkeit auf eine schwache Verbindung, und ist ihre Einwirkung auf jeden Bestandtheil derselben sehr ungleich, so hängt das Resultat von dem Verhältnisse zwischen diesen Kräften ab, und sie kann alsdann die Verbindung umbilden und die Verhältnismengen darin abändern. Auf diese Weise wirkt das Wasser auf schwefelsaures Quecksilber: in geringer Menge angewandt löset es bloß dasselbe auf, aber in größerer Masse wächst seine Wirksamkeit im Verhältnisse mit seiner Menge und es entstehen neue Verbindungen deren Verhältnismengen von dem Zustande der respectiven

Kräfte abhängen. In diesem Fall kann man das Wasser nicht mehr als ein bloßes Auflösungsmittel ansehen: seine Wirksamkeit gehört mit zu den Kräften, die bei der vorgehenden Veränderung in Anschlag gebracht werden müssen, und es wird einer von den Bestandtheilen der sich bildenden Verbindungen.

Dergleichen Umstände giebt es in großer Anzahl, wo das Wasser nicht bloß eine Abscheidung der Verbindungen ohne Abänderung ihrer comparativen Sättigung bewirkt; sondern wo es in den abgeschiedenen Verbindungen andre Verhältnismengen veranlaßt. Wir haben gesehen, daß der gesäuerte phosphorsaure Kalk durch Einwirkung des Wassers in neutralen umgeändert wird (202): diese Wirkung bringt es nur dadurch hervor, daß es nach und nach zwei Verbindungen veranlaßt, deren eine mehr Säure, und deren andre eine größere Verhältnismenge von Grundlagen enthält, bis man zu einer Unauflöslichkeit und zu einem Zustande der Verbindung gelangt ist, die endlich seiner ganzen Wirksamkeit widerstehen. Wenn man das gesäuerte schwefelsaure Kali durch mehrere Krystallisationen nach einander zerlegt, so bildet man bei jeder Krystallisation durch die Einwirkung des Wassers zwei Verbindungen, wovon die eine saurer ist, und die andre mehr dem neutralen Zustande nahe kommt; und wenn man endlich bis zu diesem gelangt ist, so hat die wechselseitige Wirksamkeit der Bestandtheile eine Energie gewonnen, die es dem Wasser nicht weiter verstatet, ihre Verhältnismengen abzuändern. Wenn also die Einwirkung des Wassers in dem Sättigungszustande einer Verbindung, keine Veränderung hervorbringt, so kann dieß nur daher kommen, weil sie schwächer ist,

als das noch übrige in den Bestandtheilen dieser Verbindung zu befriedigende gegenseitige Streben (40).

217. Man muß also die chemische Wirksamkeit eines Auflösungsmittels, in Rücksicht auf den Zustand der Verbindungen, nicht in Anschlag bringen, wenn andere, weit kräftigere Verwandtschaften diese Verbindungen hervorbringen; allein sie wird in eben dem Maaße wichtig, wie diese Verwandtschaften schwächer sind, und sie entscheidet endlich unter gewissen Umständen durch ihre relative Stärke, was für Zusammensetzungen sich bilden sollen. Die Wirksamkeit eines tropfbaren Körpers gegen einen festen ist also nicht bloß durch die Cohäsionskraft begränzt; sondern es können sich, wenn der feste nur mit geringer Energie zusammengesetzt ist, zwei neue Verbindungen dadurch bilden, deren Menge, so wie die Verhältnisse zwischen ihren Bestandtheilen, von der Wassermenge und der Wärme abhängen, und die vereinigte Thätigkeit dieser beiden Wirkmittel verringert die Verbindung, die im festen Zustande zurückbleiben soll: wenn man mehrere Wassermengen nach einander anwendet; so bringt man eine Reihe von Mittelverbindungen zwischen den beiden äußersten hervor.

Selbst wenn das Wasser den respectiven Sättigungszustand nicht ändert, und bloß die Verbindungen von einander zu theilen scheint, wirkt seine Verwandtschaft in der That zur Vereinigung der einen Grundlage mit der einen, und der andern mit der zweiten Säure mit: es bestimmt die auflöslichste, das heißt, die ihm am schwächsten widerstehende Verbindung, auf welche es am stärksten einwirkt, sich zu bilden und sich von der andern zu scheiden; doch kann man diese Wirkungen füglich als Folgen der Auflös-

lichkeit in der einen, oder der Cohäsionskraft in der andern Verbindung vorstellen, wie ich oben (Abschn. II.) gethan habe, da ich die Einwirkung zweier Säuren auf eine Grundlage, und die Einwirkung zweier Säuren und zweier Grundlagen auf einander betrachtete.

Hieraus folgt, daß der einzige wesentliche Unterschied, worauf man in Ansehung der Einwirkung des Wassers zu sehen hat, nur darin liegt, daß man untersucht, ob es einige Veränderung im Sättigungszustande hervorbringt, oder ob es Scheidungen bewirkt und Verbindungen veranlaßt, deren Sättigung unverändert bleibt.

218. Meine Bemerkungen über die Wirkungen des Wassers, wenn es als Gegenkraft der Cohäsion, oder als Verbindungs-Princip thätig ist, müssen auch bei allen übrigen Auflösungsmitteln gelten: da aber dieselben an Kraft und nach ihren übrigen Eigenschaften verschieden sind; so müssen hieraus noch verschiedene mit in Betracht zu ziehende Folgen entspringen. Ich will in dieser Rücksicht bloß den Alkohol untersuchen, dessen man sich nächst dem Wasser am meisten bedient.

Man muß sich erinnern, daß ich unter der Cohäsionskraft, in so fern ich die Wirkungen der Unauflöslichkeit dadurch ausdrücke, bloß das Verhältniß von Auflöslichkeit in dem Auflösungsmittel verstehe, welches die Erscheinungen hervorbringt, die ich durch diesen Ausdruck bezeichne; denn die absolute Cohäsionskraft stimmt nicht ganz genau mit der Wirkung der Auflösungsmittel überein. Weit besser würde man die Schmelzbarkeit oder die von der Wärme hervorgebrachte Wirkung, als Maassstab für dieselbe annehmen können. Baryt und Kalk z. B. die der

Wärme vollkommen widerstehen, lösen sich doch in ziemlich beträchtlichem Verhältniß in Wasser auf *). Die Verwandtschaft des Wassers muß also einen großen Theil der absoluten Cohäsionskraft in diesen Substanzen zu überwäl- tigen vermocht haben; doch scheint es, als wenn nach Vollendung dieser ersten von der Verwandtschaft herrüh- renden Wirkung, nur die durch die Wirksamkeit des Wär- mestoffes eben so, wie dieß ohne Gegenwart des Auflösungs- mittels geschehen seyn würde, vermehrte Auflöslichkeit die Verhältnismengen des seiner Natur nach festen Körpers in der Auflösung vermehrt, und daß man alsdann die Auflösung, als die Folge eines doppelten Lösungsmittels, der tropfbaren Flüssigkeit und des Wärmestoffes ansehen kann, fast so, wie es Lavoisier gethan hat. „Man kann,“ sagt er **), „nach der Natur und Beschaffenheit jedes Salzes, mehrere Fälle von einander unterscheiden. „Wenn z. B. ein Salz im Wasser sehr wenig, im Wär- mestoff aber sehr leicht auflöslich ist; so wird ein solches „Salz augenscheinlich im kalten Wasser nur wenig, im „heißem hingegen gar sehr auflöslich seyn: so verhält es „sich mit dem salpetersauren, und besonders mit dem oxy- „dirtsalzsauren Kali. Ist hingegen ein anderes Salz zu- „gleich im Wasser und im Wärmestoff wenig auflöslich,

*) Keiner Barnt ist nach Buchholz'sens Versuchen sehr schmelzbar; m. s. dessen Beiträge zur Erweiterung und Berichtigung der Chemie, Heft 2. S. 115 ff. Rose, dessen Genauigkeit und Gründlichkeit allgemein bekannt ist, findet diese Schmelzbarkeit be- stätigt; m. s. Ann. XV. b. am Ende dieses Abschnitts. F.

**) System der antiphyl. Chemie, übers. von Hermbsädt. B. 2. 1ste Ausg. S. 82. 2te Ausg. S. 93.

„so wird es sich so wohl im kalten wie im warmen Wasser
 „wenig auflösen, und der Unterschied zwischen beiden Fällen
 „wird bei ihm nicht sehr beträchtlich seyn: so verhält es
 „sich mit dem schwefelsauren Kalk.“

„Offenbar stehen also folgende drei Stücke in einem
 „nothwendigen Verhältniß, Auflöslichkeit eines Salzes in
 „kaltem, Auflöslichkeit eben desselben in siedendem Wasser,
 „und Temperatur, bei welcher eben dieß Salz durch den
 „Wärmestoff allein und ohne Mitwirkung des Wassers
 „schmilzt. Auch sieht man daraus, daß die Auflöslichkeit
 „eines Salzes in der Wärme und in der Kälte desto
 „größer ist, je leichter es sich durch den Wärmestoff auf-
 „löset; oder, was damit einerlei ist, je niedriger der Grad
 „der Thermometerscale ist, bei welchem es tropfbar wer-
 „den kann.“ (Anm. XV. b.)

Der Alkohol scheint sich gegen eine große Anzahl von Substanzen, und besonders gegen die Säuren, die Alkalien und die salzigen Verbindungen eben so wie das Wasser zu verhalten, und der Unterschied zwischen diesen beiden Auflösungsmitteln bestehet vorzüglich darin, daß der Alkohol eine geringere Wirksamkeit besitzt, so daß ihm die Cohäsionskraft einen stärkern Widerstand leistet. Daher lösen sich die Säuren mit beträchtlicher Cohäsionskraft, wie die Kleesäure und Borarsäure, im Alkohol nicht auf, und eben so verhält es sich mit den Alkalien; diejenigen, welche sich schon im Wasser schwer auflösen, wie Kalk, Strontian und Baryt, sind in Alkohol unauflöslich; diejenigen aber, die in Wasser leicht auflöslich sind, wie Kali, und überhaupt die zerfließbaren Salze, können sich im Alkohol kry-

stallisiren, oder thun es darin weit leichter, als im Wasser *).

Doch liegt in diesen Scheidungen, die bloß von der grösseren Stärke herrühren, womit die Cohäsionskraft dem Alkohol entgegenwirkt, nicht die einzige Ungleichheit zwischen der Wirksamkeit desselben und des Wassers: aus dieser ungleichen Wirksamkeit können auch Abänderungen in den Verhältnismengen entstehen, deren wahre Ursache man leicht übersieht, und die oft zu unrichtigen Folgerungen verleiten können.

219. Man wendet zuweilen verschiedene Auflösungsmittel, auch wohl nach einander an, um vermittelt derselben die Abscheidung verschiedener Substanzen zu bewirken, aber man muß die Umstände, unter welchen sich diese Substanzen bloß mit einander vermischen, von denen unterscheiden, wo eine Verbindung Statt fand.

Im letzten Fall ereignet es sich oft, daß durch die Mitwirkung des angewandten Auflösungsmittels Verbindungen entstehen, die sonst nicht vorhanden waren, indem man eine bloße Abscheidung zu bewirken glaubt; und eben seine geringe Wirksamkeit bringt die sich bildenden Verbindungen zum Vorschein, weil es bei grösserer Kraft die ganze Auflösung zu Stande bringen könnte, wobei die Verbindung unverändert bleiben würde. Der Alkohol wirkt

*) Kleesäure und Boragsäure lösen sich in beträchtlicher Menge im Alkohol auf, und sogar der reine Baryt ist darin, wiewohl nur in geringer Menge auflöslich. Man vergleiche, was mir hierüber Rose in der Anmerkung XV. c. gefälligst mitgetheilt hat. F.

alsdann auf die im Wasser sich behauptenden Verbindungen eben so, wie wir das Wasser auf die gesäuerten schwefelsauren und phosphorsauren Salze wirken sehen, und trennt sie in zwei Verbindungen, die nicht nur an Auflöslichkeit, sondern auch nach ihrem Sättigungszustande ungleich sind.

220. Wenn man einen unkrystallisirbaren Rückstand hat, der aus Kali, Salpetersäure, Salzsäure und Kalk besteht; so hindert theils die gegenseitige Einwirkung dieser Substanzen auf einander, theils die Wirksamkeit des in ihnen zurückgehaltenen Wassers, daß das Kali weder mit beiden Säuren, noch mit derjenigen, die vermöge ihrer Menge das Uebergewicht erhalten muß, krystallisiren kann (58): man mische nun Alkohol mit dieser Flüssigkeit; so nimmt dieser die Verbindung des Kalks mit den Säuren in sich, und die mit dem Kali gebildete schlägt sich nieder. Hier scheidet man nicht bloß das salzsaure oder salpetersaure Kali von dem salzsauren oder salpetersauren Kalk; denn diese Substanzen bildeten eine einzige Verbindung, worin jede von ihnen die gehörige Wirksamkeit äußerte. Der Alkohol bestimmt die Bildung und Abscheidung dieser Salze, indem er durch seine Neigung sich mit dem Salz von erdiger Grundlage zu verbinden, die dem salpetersauren und salzsauren Kali eigenthümliche Cohäsionskraft unterstützt, die sich mit größerem Erfolge ihrer Auflösung im Alkohol als im Wasser widersetzt.

Diese Abscheidung ist aber nicht ganz genau, es löset sich im Alkohol ein kleiner Theil des krystallisirbaren Salzes auf, weil es vermöge der Einwirkung des Salzes von kal-

figer Grundlage in diesem Auflösungsmittel ein wenig auflöslich wird.

Wenn in einer nicht krystallisirbaren tropfbaren Flüssigkeit ein Ueberschuß von einer in Alkohol auflöslichen Säure oder alkalischen Grundlage befindlich ist; so ändert man den Zustand der Flüssigkeit durch Abscheidung dieses Ueberschusses: wenn man also diesen vorigen Zustand nach dem vermittelt dieser Abscheidung erhaltenen Resultate beurtheilen will; so macht man sich davon eine unrichtige Vorstellung. Wenn man z. B. ein überschüssiges Kali, welches die Krystallisation des schwefelsauren Kali hinderte, durch Alkohol abscheidet; so wird eine wirkliche Verbindung, worin überschüssiges Kali enthalten war, zerstört, und es bilden sich zwei neue, sich von einander scheidende Verbindungen, nämlich Kali = Alkohol und schwefelsaures Kali: doch enthält die erste noch einen geringen Theil schwefelsaures Kali, welches durch Einwirkung des Kali im Alkohol auflöslich gemacht ist, und dessen man sie nur durch die Krystallisation beraubt; auch bleibt in der zweiten ein kleiner Ueberschuß von Kali zurück. Selbst die Krystallisation ist zur Erhaltung einer beständigen Verbindung nicht immer hinreichend: man erhält z. B. das kohlensaure Kali krystallisirt, wenn man die gewöhnliche Potasche mit Alkohol behandelt, der den größten Theil des überschüssigen Kali auflöst *); allein die Krystalle halten noch genug davon an sich, um an der Luft zu zerfließen.

*) Diese Bemerkung ist nicht ganz genau, so fern von gemeiner Potasche die Rede ist: denn von dieser löset der Weingeist nichts, oder nur eine unbedeutende Kleinigkeit auf.

Ich habe so eben im kohlensauren Kali einen Ueberschuß von Kali angenommen; indessen ist diese Verbindung eben so genau, wie das neutrale kohlensaure Kali, aber das Kali, welches in jener, mit dem neutralen Zustande verglichen, überschüssig ist, und eine grössere Auflöslichkeit bewirkt, läßt sich leichter abscheiden, weil die chemische Wirksamkeit mit der Sättigung schwächer wird. Die Einwirkung des Alkohols bringt also statt der dadurch geänderten vorigen Verbindung zwei neue hervor: das sich krystallisirende Salz behält einen Ueberschuß von Kali bei sich, weil die Cohäsionskraft, von welcher die Krystallisation herrührt, nicht zu bestimmten Verhältnismengen gehört, sondern sich schon nachdrücklich zu äußern anfängt, ehe sie die höchste Innigkeit erreicht.

Man erhält einen gleichen Erfolg vermitteltst anderer Substanzen, die ebenfalls mit dem Kali eine auflöslichere Verbindung, als das kohlensaure Kali geben. So hat Lowitz gezeigt *), daß man es durch einen kleinen Zusatz von Essigsäure erhalten kann, dessen auflöslche Verbindung dem kohlensauren Kali sich zu krystallisiren gestattet, oder auch durch Zusatz von ein wenig Schwefel, der ebenfalls einen sehr auflöslchen Wasserstoffschwefel bil-

Ist hingegen das kohlensaure Kali in viel größerem Verhältniß mit Kali übersetzt, als in der gemeinen Pottasche, so findet allerdings der hier angegebene Erfolg statt. F.

*) M. f. von Crell's chem. Ann. Jahrg. 1800. B. 1. S. 29. Das Kali, welches man auf die von Lowitz angegebene Art abscheidet, ist wahres vollkommenes kohlensaures Kali. F.

det *); endlich bringt auch die oxydirte Salzsäure einen gleichen Erfolg hervor, wenn sie nicht in so großer Menge genommen wird, daß sich oxydirtsalzsaures Kali bilden kann: wenn die Auflösung des halb Kohlensäuren Kali gehörig entwässert ist, so bilden sich im Anfange der Operation Krystalle von Kohlensäurem Kali.

221. Hieraus ergibt sich, daß man die Auflösungsmittel aus zwei Gesichtspunkten betrachten muß, entweder als der Cohäsionskraft entgegenwirkend, oder als Bestandtheil der Verbindungen selbst, und daß man in beiden Beziehungen die über die chemische Wirksamkeit aus einander gesetzten Grundsätze auf sie anwenden muß. Aber ein Auflösungsmittel kann auch bloß dazu dienen sollen, die Einwirkung einer Säure auf einen festen Körper zu befördern oder zu mäßigen, alsdann kann dessen Menge auf doppelte Weise auf diese Einwirkung Einfluß haben, sowohl dadurch, daß es verhältnißmäßig die Kräftigkeit der Säure schwächt, als auch dadurch, daß es die Concentration vermindert, womit sie in den Wirkungsraum tritt.

Auf diese Art schwächen die Auflösungsmittel die Energie der Säuren und Alkalien selbst da, wo sie keinen merklichen Einfluß auf ihre respective Sättigung zu äußern vermögen, und man würde eine ganz unrichtige Vorstellung von der Verwandtschaft einer Substanz erhalten, wenn man dieselbe alsdann nach ihrer Wirkung auf eine andere beurtheilen wollte. Man würde sie für unkräftig und für weit schwächer als die entgegengesetzte ansehen, da man doch durch bloße Verringerung des Auflösungsmittels einen

*) Journ. de Chim. par Van Mons. n^o. 3.

ganz andern Erfolg erhalten wird. So vermag das bis zu einem gewissen Grade durch Wasser verdünnte Kali den schwefelsauren Baryt und den kohlensauren Kalk nicht anzugreifen; läßt man es aber mit nur so vielem Wasser, als zu seiner Tropfbarkeit erforderlich ist, mit diesen Salzen kochen, so zersetzt es sie zum Theil.

Man hat, bei Bestimmung der Ordnung in den Wahlverwandtschaften, denen allein man die Bildung der Verbindungen zuschreiben wollte, diese Wirkungen der Auflösungsmittel, die von ihrer ungleichen Energie gegen die Cohäsionskraft herrühren, aus der Acht gelassen. So hatte Bergman Alkohol zu einer Auflösung des phosphorsauren Kali in Arsenikssäure hinzugethan *); dieser unterstützte, vermöge seiner Auflösung (Verdünnung) der Arsenikssäure, die Cohäsionskraft des phosphorsauren Kali, und mußte dadurch dessen Ausscheidung bewirken: allein Bergman schreibt diesen Erfolg einer stärkeren Wahlverwandtschaft des Kali gegen die Phosphorsäure, als gegen die Arsenikssäure zu, und oft hat man durch ein ähnliches Mittel die Reihe der Wahlverwandtschaften bestimmt.

Wenn man zu einer gehörig verdünnten Auflösung von Kalk in Salzsäure, zu welcher man schwefelichte Säure gemischt hat, Alkohol hinzugießet; so schlägt sich schwefelichtsaurer Kalk nieder; hieraus mußte man also schließen, daß die schwefelichte Säure mehr Verwandtschaft zum Kalk habe, als die Salzsäure: wenn man dagegen concentrirte Salzsäure auf schwefelichtsauren Kalk gießt, so dunstet

*) T. Bergmani opera phys. et chem. T. III. p. 386.

schwefelichte Säure aus: einerlei Grundsätze würden also zu einer widersprechenden Behauptung führen. Noch mehr der Alkohol bewirkt, eben dieselben Niederschläge, wenn ein Salz durch einen Ueberschuß seiner eigenen Säure auflöslich geworden ist: so schlägt der Alkohol aus einer Auflösung des gesäuerten phosphorsauren Kalkes ein weniger gesäuertes phosphorsaures Salz nieder.

222. Die in diesem Kapitel auseinander gesetzten Betrachtungen zeigen, daß die Auflösungsmittel in der That eine chemische Wirksamkeit äußern, die sich bloß dem Grade nach von derjenigen unterscheidet, welche die stärksten Verbindungen hervorbringt: da sie aber schon an und für sich, und besonders in Ansehung ihres Verhältnisses zu den Kräften, welche andere Verbindungen bewirken, ungleich ist; so giebt es einige Fälle, wo man sie außer Acht lassen darf, weil sie keine merkliche Veränderung in der Sättigung verursacht, und wieder andere, wo sie als Princip der Verbindung erscheint.

Wenn sie den respectiven Sättigungszustand nicht ändert, so beschränkt sich ihre Wirkung auf die Auflöslichkeit der Verbindungen, und man darf sie bloß als eine der Bestigkeit entgegenwirkende Kraft in Betracht ziehen: in so fern sie in größerer, als in der zur Tropfbarkeit erforderlichen Menge vorhanden ist, schwächt sie die Wirksamkeit der übrigen Substanzen gegen die Bestigkeit, indem sie theils ihre zur Thätigkeit gelangende Menge verringert theils auch selbst einen Theil ihrer Kraft auf sich selbst zieht: sie trennt eine einzige Verbindung in zwei, deren eine auflöslicher ist, und deren andere vermöge der Cohäsionskraft, die sie ihr entgegensetzen kann, sich abscheidet,

Oft äußern die Auflösungsmittel diese beiden Arten von Wirksamkeit zugleich, und tragen vermöge der einen zu den vorgehenden Abscheidungen, und vermöge der andern zur Bestimmung der Verhältnismengen ihrer Bestandtheile bei.

Auß der ungleich starken Wirksamkeit zweier Auflösungsmittel, z. B. des Wassers und Alkohols, können beträchtliche Ungleichheiten in den sich abscheidenden Verbindungen entspringen: eine stärkere Wirksamkeit des einen hindert eine Krystallisation, die in dem andern schwächeren zu Stande kommen würde, und eben dadurch kann dieses Abscheidungen, und ungleiche Verhältnismengen bei Verbindungen, die im tropfbaren Zustande mit einander vermengt bleiben, bewirken, wenn das Auflösungsmittel kräftiger ist.

Man findet hier ein auffallendes Beispiel von dem Einfluß der Worte auf die anzunehmenden Vorstellungsarten, und selbst auf die Resultate der Beobachtung. Man betrachtet erst ein Auflösungsmittel so, als wenn es bloß dahin wirkte, die andern Substanzen zur Bildung von Verbindungen geneigt zu machen, weil es in der That da, wo es keine Abscheidung bewirkt, keinen weiteren merklichen Erfolg hervorbringt, und hernach läßt man seine Wirksamkeit unter andern Umständen darum ganz außer Acht, weil es unter dem Nahmen eines Auflösungsmittels dabei vorhanden ist.

Es ist schwer, durch die Sprache eine Bestimmtheit zu erreichen, die jeder Verwechselung zuvorkomme; aber man muß sich stets daran erinnern, daß alle bei einem Vorgange mit befindliche Substanzen eine Wirksamkeit äußern, und daß, wenn man dieselbe unter gewissen Um-

ständen außer Acht lassen darf, auch wieder andere eintreten können, wo sie kräftig zu dem Resultate beitragen.

D r i t t e s K a p i t e l .

V o n d e r E f f l o r e s c e n z .

223. Einige salzige Substanzen, und besonders das kohlensaure Natron, besitzen die Eigenschaft, sich von den Substanzen, womit sie sich in Verbindung befinden, bei einem gewissen Grade von Feuchtigkeit zu trennen. Scheele ist der erste, welcher wahrgenommen hat, daß diese Eigenschaft in den Verbindungen Veränderungen hervorbringen könne *).

Diese Kraft, vermöge deren sich die Massentheilchen in schicklichen Verhältnismengen wieder zur Bildung einer dauernden Verbindung vereinigen, und sich von den übrigen auf sie einwirkenden Substanzen trennen, hat viele Aehnlichkeit mit derjenigen, welche in einer Flüssigkeit die Krystallisation bewirkt, obgleich wegen der Verschiedenheit der Umstände den entgegengesetzten Erfolg. Es scheint, daß sich vermöge dieser Umstände eine Verbindung, welche sogleich zerstört werden würde, wenn ihre Wirksamkeit mit der Wirksamkeit der Substanzen, die in einer Flüssigkeit enthalten sind, gemeinschaftlich thätig bliebe, unaufhörlich und in sehr kleinen Theilen auf der Oberfläche abscheidet:

*) Mém. de Chim. Tom II. (m. f. Scheelens sämtliche physische, und chemische Werke, Th. 2. S. 219).

dadurch werden ihre Massentheilchen nach und nach der entgegengesetzten Wirksamkeit entzogen, und ihre wechselseitige Wirksamkeit grupirt sie eben so, wie bei der Krystallisation. Worin aber auch immer der Unterschied zwischen dieser Erscheinung und zwischen der Wirkung der gewöhnlichen Krystallisation gegründet seyn mag, so will ich mich bemühen ihre Folgen in den Erscheinungen, wozu sie beiträgt, anzuzeigen, indem ich sie mit dem Namen der Efflorescenz bezeichne, und sie vorzüglich als eine Eigenschaft betrachte, die einigen Substanzen eigenthümlich ist.

224. Wenn sich das salzsaure Natron mit dem Kalk bei einem gehörigen Grade von Feuchtigkeit in Gemeinschaft befindet; so wird die Einwirkung des Natrons auf die Salzsäure dadurch geschwächt: es nimmt Theil an der Einwirkung auf die in der Atmosphäre befindliche Kohlensäure; aber sie würde, durch die Sättigung verringert, gegen die Cohäsionskraft des kohlensauren Kalkes bald nichts weiter vermögen, wenn nicht eine durch die Efflorescenz veranlaßte Abscheidung vorginge: die Zerlegung des salzsauren Natrons geht also fort, bis sich eine hinlängliche Menge von salzsaurem Kalk gebildet hat, weil bei der nothwendigen Theilung der Salzsäure zwischen den beiden Grundlagen nach dem Verhältnisse ihrer beiderseitigen Einwirkung, ein Punkt eintritt, wo die Kräfte zum Gleichgewicht gelangen.

Die geringe Menge von Kohlensäure, welche sich anfangs mit der ganzen Masse verbindet, bewirkt keine hinlänglich starke Cohäsionskraft, um die entgegengesetzten Kräfte zu überwältigen (77); sie ist bloß hinreichend, um

nach

nach und nach die Efflorescenz zu veranlassen: wenn man aber auf einmahl die ganze Menge des abgeschiedenen kohlen- sauren Salzes auflöset, so wird die Cohäsionskraft stark genug, um den kohlen- sauren Kalk niederzuschlagen, und man erhält durch diesen einzigen Umstand der ungleichen Mengen entgegengesetzte Verbindungen.

Die Efflorescenz bewirkt ebenfalls eine Ausscheidung des kohlen- sauren Natrons, wenn sich salzsaures Natron bei einem gehörigen Grade von Feuchtigkeit mit dem kohlen- sauren Kalk in Berührung befindet: alsdann löset sich ein klein wenig kohlen- saurer Kalk, vermöge der Einwirkung des salzsauren Natrons auf denselben auf; aber durch die Neigung zur Efflorescenz wird die Verbindung der Kohlen- säure mit dem Natron und die augenblickliche Abscheidung desselben veranlaßt, und die Erscheinung dauert fort. Die befördernden Umstände der Efflorescenz sind theils eine schickliche Mischung des salzsauren Natrons und des kohlen- sauren Kalkes, theils eine bei einer hohen Temperatur unterhaltene Feuchtigkeit: außerdem befördert die Nähe eines porösen Körpers dadurch die Zerlegung des salzsauren Natrons, daß derselbe die Efflorescenz und die Abscheidung des kohlen- sauren Natrons erleichtert. Ob aber gleich diese Zerlegung ziemlich unter eben denselben Umständen, wie die durch den bloßen Kalk bewirkte, vorgeht; so scheint doch ein größerer Zeitraum, und vielleicht auch noch mehr günstige Umstände, z. B. eine höhere Temperatur, dazu erforderlich zu seyn: daher kommt es wahrscheinlich, daß Scheele diese Zerlegung nicht erhalten hat, da er sich des kohlen- sauren Kalkes dazu bediente.

225. Vermöge dieser von mir an den Ufern des Na-

tron-Sees bemerkten Umstände habe ich geglaubt, die immerwährende Bildung einer unermesslichen Menge kohlensauren Natrons erklären zu können *) und wahrscheinlich rührt die in anderen Wüsten, so wie an der Oberfläche einiger Gewölbe und Mauren bemerkte Erzeugung des kohlensauren Natrons, von ähnlichen, oder wenig verschiedenen Umständen her.

Auch muß man einer ähnlichen Ursache die Zerlegung des salzsauren Natrons zuschreiben, welche eiserne Lamellen an einem feuchten Orte bewirken: das kohlensaure Natron efflorescirt an ihrer Oberfläche, und es zerlegt sich, wenn man es in die Tropfen des zu gleicher Zeit gebildeten salzsauren Eisens taucht.

Scheele, dem man die vorzüglichsten Bemerkungen über diesen Gegenstand verdankt, hat gefunden, daß die Zerlegungen ebenfalls bei schwefelsaurem und salpetersaurem Natron, nicht aber bei den Verbindungen eben dieser Säuren mit Kali Statt fanden, und er leitet sehr richtig diesen Unterschied von der efflorescirenden Eigenschaft des kohlensauren Natrons her.

Wahrscheinlich beruht auf eben diesem Grunde das Vermögen einiger an den Meeresküsten wachsenden Pflanzen, das salzsaure Natron unter günstigen Umständen, nämlich alsdann, wenn sie nicht im Wasser wachsen, zu zersetzen; denn in dem zuletzt angeführten Falle enthalten sie bloß unzersetztes salzsaures Natron: das kohlensaure bildet

*) Mém. sur l'Egypte. (Scheerer's allgem. chem. Journal Th. 6. S. 567. Berthollet über d. Ges. d. Verm. S. 140. ff. der deutschen Uebers.)

sich bloß, wenn sie an den Küsten, in einem mit salzsauren Natron geschwängerten, und nur mit dem zur Efflorescenz erforderlichen Grade von Feuchtigkeit versehenen Erdreiche wachsen, da hingegen diese Zersetzung in denen Pflanzen nicht Statt findet, worin bloß Salze, deren Grundlage das Kali ist, enthalten sind.

226. Obgleich die Efflorescenz dem kohlensauren Natron in höherem Grade, als den übrigen Salzen eigenthümlich ist; so mangelt sie doch auch einigen andern nicht gänzlich; in ihr scheint mir die Ursache davon zu liegen, daß sich in dem mit Salpeter geschwängerten Massen das salpetersaure Kali von den Salzen mit erdiger Grundlage abscheidet, und sich vorzüglich an den erhabensten Stellen findet, da die näher gegen den Boden zu gelegenen vorzüglich Salz mit kalkiger Grundlage enthalten.

Von eben dieser Eigenschaft scheint mir die Bildung des Alauns herzurühren, welche auf der Oberfläche der Granite und Porphyre vorgeht, wenn man dieselbe lange mit Schwefelsäure befeuchtet hält, wie Bayen gethan hat *), der dieses Mittel mit Vortheil bei Zergliederung dieser Steine angewandt hat.

Endlich rührt es von der efflorescirenden Eigenschaft des gesäuerten schwefelsauren Kali her, daß dieses Salz, über einer Verbindung, welche einen größeren Ueberschuß von Säure enthält, als zu seiner Constitution erforderlich ist, sich erhebt und baumförmig anschießt, woraus man sieht, daß bei dieser Erscheinung, während sich eine neue Verbindung durch die Efflorescenz abzuscheiden sucht, eine

*) Journ. de Phys. 1779.

andere dahin strebt, den Ueberschuß des Bestandtheils an sich zu halten, der diesem Erfolge entgegen wirkt.

Obgleich die Efflorescenz nur eine geringe Anzahl von Erscheinungen hervorbringt, so darf man sie doch nicht aus der Acht lassen, weil sie das Entstehen einiger Verbindungen zu erklären dient, die das Gegentheil von den unter den gewöhnlichen Umständen gebildeten sind, und weil sie für die Künste vortheilhaft werden kann.

Man findet hier wieder ein auffallendes Beispiel von Verbindungen, die durch einen geringen Umstand bestimmt werden, eine entgegengesetzte Ordnung von derjenigen zu befolgen, die man den Wahlverwandschaften zuschreibt.

V i e r t e s K a p i t e l.

V o n d e r F o r t p f l a n z u n g d e r c h e m i s c h e n W i r k s a m k e i t.

227. Die Aeußerungen der chemischen Wirkksamkeit sind bald schneller bald langsamer, und dieser Umstand hat oft einen großen Einfluß auf die Resultate: die Wirkksamkeit des Wärmestoffes steht mit dieser Eigenschaft bei den übrigen Substanzen in Beziehungen, deren Untersuchung von Nutzen ist.

Verbindungen, die in ihren Verhältnismengen unveränderlich scheinen, zerstören sich durch eine langsamere Wirkksamkeit, als bei ihrem Entstehen Statt gefunden hat: andere Verhältnismengen treten ein, und machen wieder ihrerseits neuen Verbindungen Platz. Dadurch zieht man aus einer Beobachtung, je nachdem man sie in einem andern

Zeitpunkte gemacht hat, ungleiche Folgerungen: man nimmt etwas für das letzte Resultat der chemischen Wirksamkeit an, was nur vor andern aber übersehenen Veränderungen vorhergeht, und man setzt einen Zustand, der doch vorübergehend ist, auf die Rechnung der Wahlverwandschaft.

Zuweilen also äußert sich die chemische Wirksamkeit augenblicklich, zuweilen sehr langsam, so daß ein langer Zeitraum dazu gehört, ehe die in Thätigkeit befindlichen Kräfte zum Gleichgewicht gelangen. Was für Anlagen in den Substanzen bringen diese Ungleichheit hervor? was für Umstände befördern oder schwächen diesen Erfolg?

228. Man kann zuvörderst bemerken, daß die chemische Wirksamkeit alle übrigen Umstände bei Seite gesetzt, weit langsamer wird, wenn sie schwach, als wenn sie lebhaft ist; und da die Wirksamkeit einer Substanz in eben dem Maasse nachläßt, wie ihre Sättigung fortschreitet, so kann sie die letzten Grade der Sättigung nur in einem viel längeren Zeitraum durchlaufen, als den sie vorher bedurft hat, um bis dahin zu gelangen: eben so bewirkt bei mechanischen Wirkungen ein stärkerer Stoß, daß ein Körper eben denselben Raum in einer weit kürzeren Zeit durchläuft, als wenn der Stoß schwächer gewesen wäre.

Besonders also bei schwachen Verbindungen kann man diesen Widerstand gegen die Sättigung beobachten: dahin gehören die Auflösungen der Salze durch Wasser im Vergleich gegen die Verbindungen der Säuren und Alkalien, und außerdem findet man noch einen großen Unterschied zwischen dem Anfange und dem Ende der Auflösung; nur schwer gelangt das Wasser bis zu dem vollen Grade von

Sättigung, den seine Wirksamkeit und der dadurch zu überwindende Widerstand ihm zu erreichen gestatten.

Die Verbindung einer Säure mit einem Alkali, die durch eine viel stärkere Kraft, als die Auflösung eines Salzes im Wasser bewirkt wird, geht auch viel schneller vor sich, bis sie dem Sättigungszustande nahe kommt; aber alsdann wird ihr Fortschritt langsam, und man gelangt zu einem Punkt, wo die Papiere, deren wir uns als Prüfungsmittel bedienen, oft zugleich die Acidität und die Alkalität anzeigen; nur nach einem beträchtlichen Zeitraum kann man darüber entscheiden, welche von beiden in der That überwiegend ist.

Durch die Bewegung wird die Vollendung einer Auflösung oder einer Verbindung sehr beschleuniget: ihr Erfolg steht in genauem Verhältniß mit der verschiedenen Wirksamkeit einer Substanz, je nachdem sie vom Sättigungszustande entfernt ist, oder ihm näher kommt. Durch die Bewegung bringt man eine starke und schnelle Wirksamkeit statt einer schwachen und langsamen ins Spiel.

Wenn das Wasser auf ein Salz einwirkt, um es aufzulösen, so ist die mit dem Salz in Berührung stehende Schicht desselben in einem höheren Sättigungszustande, als die zunächst darüber gelegene, und so weiter fort bis zur Oberfläche: der Unterschied zweier auf einander folgenden Schichten in Ansehung der Sättigung ist aber sehr gering, und eine jede befindet sich daher im Verhältniß gegen die nächst anliegende in demjenigen Sättigungszustande, wo die Wirksamkeit am schwächsten und langsamsten ist, auch kann der Unterschied des specifischen Gewichts

auf die Wirkung eines schwachen Strebens nach Verbindung einen merklichen Einfluß äußern. Setze ich nun aber die am meisten gesättigten Theile der Flüssigkeit mit denen in Verührung, die noch am weitesten von der Sättigung entfernt sind: so bringe ich eine weit lebhaftere Wirksamkeit hervor, und beschleunige den Erfolg derselben. Durch die Bewegung muß also eine Auflösung weit schneller gleichförmig werden, und dies muß selbst bei den stärksten Verbindungen gelten, wenn die Wirksamkeit der Substanzen, woraus sie sich bilden, dem Zustande des Gleichgewichts nahe kommt.

Man kann von dem specifischen Gewicht, welches von selbst zwischen den verschiedenen Schichten einer Flüssigkeit eintritt, wenn Salz darin aufgelöst wird, eben diesen Erfolg erhalten, wofern die Auflösung an der Oberfläche der Flüssigkeit vorgeht; so daß dieser einzige Umstand eine weit schnellere Auflösung bewirkt: alsdann sinkt das Wasser in dem Maße, wie es die Salztheilchen auflöst, vermöge seines dadurch vermehrten specifischen Gewichtes, zu Boden, und der am Boden befindliche Theil erhebt sich, vermöge seiner specifischen Leichtigkeit zur Oberfläche. Dadurch entsteht ein Kreislauf, den man auch leicht bemerktlich machen kann, wenn man eine Röhre voller Schwefelsäure auf eine Unterschaale mit Wasser setzt; dieser ziemlich rasche Strom reißt kleine unauflöbliche Körper, die man etwa in die Flüssigkeit legt, mit sich fort.

Mich dünkt, daß der Bürger Baumné zuerst auf diesen Kreislauf, der vermöge der Aenderungen des specifischen Gewichtes in einer an der Oberfläche des Wassers vorgehenden Auflösung entsteht, aufmerksam, und daß er zugleich

einen nützlichen Gebrauch von diesem Umstande gemacht hat, um die am Boden eines Gefäßes befindlichen salzigen Rückstände aufzulösen. In der That sieht man, wenn man den Hals eines Gefäßes, worin eine hart gewordene Salzmasse enthalten ist, bis an die Oberfläche des Wassers eintaucht, das Wasser, welches einen Theil Salz aufgelöst hat, als einen Strom hinabsinken, und dagegen das reine oder minder gesättigte Wasser in einer Strömung nach entgegengesetzter Richtung an die Stelle des vorigen aufsteigen: hieraus folgt, daß sich das Salz in einem immerfort erneuerten Wasser, dessen Wirksamkeit durch die Sättigung minder geschwächt ist, weit schneller auflöst, als wenn man eine Menge von Wasser auf dem Salze bloß stehen ließe, dessen neben einander liegende Schichten alsdann auf einer fast gleichen Stufe von Sättigung sich befinden würden. Belter hat schon längst diese Eigenschaft bei allen festen Körpern benutzt, deren Auflösung weit schneller vorgeht, wenn man sie an der Oberfläche des Auflösungsmittels hält, und ich habe nach ihm ein Beispiel davon bei der Auflösung der gemeinen Pottasche angegeben, die man beim künstlichen Bleichen vermittlest der oxydirten Salzsäure zu den Laugen gebraucht *), da man hingegen aus dem entgegengesetzten Grunde die Auflösung der Gasarten an dem untern Theil der tropfbaren Flüssigkeit vornehmen muß. Mit diesen Betrachtungen sind jetzt die Chemiker ganz vertraut geworden.

229. Es scheint aber, als wenn die Substanzen, außer der von dem geringen Grade der Verwandtschaft abhängenden

*) Journ. des Manufactures et des Arts.

Langsamkeit ihrer Wirksamkeit, noch eine besondere Eigenschaft besitzen, die man mit der sogleich zu untersuchenden wärmeleitenden Kraft der Körper vergleichen kann; so daß einige bei ihrer Wirksamkeit eine eigenthümliche von ihrer Energie unabhängige Langsamkeit äußern. So gelangt z. B. die Schwefelsäure, ob sie gleich Anfangs lebhaft auf das Wasser einwirkt, und es stark an sich hält, doch nicht leicht zu einer gleichförmigen Auflösung in demselben, so daß man keine Streifen darin wahrnehmen könnte, wenn man die Flüssigkeit zwischen das Auge und das Licht hält: auf gleiche Weise verhält es sich mit dem Alkohol, da hingegen Salzsäure und Essigsäure bei ihrer Auflösung im Wasser leicht in den Zustand der Gleichförmigkeit gelangen.

Die hygrometrischen Erscheinungen rühren eben so, wie die Auflösung eines Salzes, von dem Bestreben einer Substanz her, sich mit dem in der Luft aufgelöst gehaltenen Wasser zu verbinden. Man bemerkt dabei ebenfalls, daß die Wirksamkeit hygrometrischer Substanzen in dem Maaßelangsamer wird, als sie sich dem äußersten Punkt naht, und einige unter diesen Substanzen durchlaufen die verschiedenen Grade weit schneller, als andere; die Wirkung ist z. B. schneller beim Haar als beim Fischbein. Diese Verschiedenheit hängt nicht von dem Grade der hygrometrischen Kraft ab; denn in bloßem Kalk, der dieselbe wenigstens eben so stark, wie der salzsaure Kalk äußert, zeigt sich doch ihre Wirkung weit langsamer; sie muß daher auf einem eigenen Vermögen jeder Substanz bei der Fortpflanzung ihrer Thätigkeit beruhen, welches von der Energie der Verwandtschaft unabhängig ist.

Sehr groß ist die Langsamkeit bei der Wirksamkeit

ausdehnbarer Substanzen, wenn die nach Erzeugung der Verbindung hinstrebende Kraft schwach ist: so löset das Sauerstoffgas die Kohlensäure nur langsam auf, und nur in einem sehr langen Zeitraum vollendet es seine Wirksamkeit auf das Eisen: selbst die Schwefelalkalien, die doch ziemlich lebhaft auf den Sauerstoff einwirken, verschlucken das Sauerstoffgas nur langsam: die Luft nimmt nur schwer den höchsten Grad der Feuchtigkeit an, und doch gelangt der Wasserdampf im leeren Raum schnell zu der Spannung, wozu er durch die jedesmalige Temperatur gebracht werden kann: einige riechende Substanzen hingegen werden schnell in einer weiten Strecke der Atmosphäre aufgelöset und verbreitet.

Man beschleunigt die Einwirkung ausdehnbarer Substanzen ebenfalls durch die Bewegung, welche die am wenigsten gesättigten Theile einander näher bringt, und wahrscheinlich entstehen durch die Ungleichheiten des specifischen Gewichts auch Strömungen, wodurch das Gleichgewicht der Sättigung, wie bei den tropfbaren Körpern beschleunigt wird: allein diese Wirkungen müssen gleichfalls nach der Lage der Substanz, welche sich auflöset oder in Verbindung tritt, verschieden ausfallen, und sich zugleich nach den Wirkungen der Temperatur richten.

230. Das Vermögen eines Körpers sich schneller mit der einen als mit der andern Substanz zu verbinden, erzeugt zuweilen Niederschläge, die man als zufällig betrachten kann, und die unter andern Umständen, wodurch die Wirksamkeit langsamer wird, nicht Statt finden. Bergman bemerkt, daß in den gesättigten Auflösungen von schwefelsaurem Kali, Alaun, schwefelsaurem Eisen, von

hängendem salzsauren Quecksilber, oder von andern im Wasser schwer auflösblichen Salzen, plötzlich ein Niederschlag derselben erfolgt, wenn man concentrirte Schwefelsäure hinein gießt; dagegen schlägt sich nichts von diesen Salzen nieder, wenn man die Schwefelsäure nur in kleinen Mengen und unter Bewegung der Flüssigkeit hinzugießt. Man bemerkt eben dieselbe Erscheinung, wenn man auf einmahl eine wässerige Auflösung von salzsaurem Baryt mit concentrirter Salpetersäure *) mischt, und unter sehr vielen andern Umständen, wo man einen Niederschlag im ersten Augenblicke der Mischung entstehen, und ihn hernach, schneller oder langsamer unter Beihülfe der Bewegung oder der Wärme sich wieder auflösen sieht.

So wie die Verwandtschaft zur Hervorbringung der Verbindungen einer längeren oder kürzeren Zeit bedarf, so zeigt sich auch diese Erscheinung nicht minder deutlich bei der wechselseitigen Einwirkung der Massentheilchen, vermöge deren sie sich an einander hängen und Krystalle bilden. Ob aber gleich eine ihnen mitgetheilte Bewegung die Bildung der Krystalle beschleunigen kann, indem sie die Lagen der Massentheilchen herbeiführt, die am vortheilhaftesten sind; so muß sie doch so gemäßigt seyn, daß sie bloß die erste Bildung der Krystalle veranlaßt: damit sie aber sich vervollständigen und damit die Krystallisation regelmäßig werden könne, bedarf es gänzlicher Ruhe.

Es scheint, als wenn die Kraft, durch welche die Massentheile eines festen Körpers sich an einander hängen,

*) Im Original steht durch einen Druckfehler *acide muriatique*.

noch länger fortwirkt, als im Augenblicke der Berührung; denn man findet oft, daß ein in einer tropfbaren Flüssigkeit frisch gebildeter Niederschlag nach und nach zu einer beträchtlichen Härte gelangt, ohne daß man dieselbe einer andern Ursache beimeessen könnte, und daß manche Körper durch ihr Alter härter werden, selbst nachdem ihr Ausdunsten aufgehört hat.

231. Die Körper zeigen bei der Mittheilung der Wärme eine Eigenschaft, die der von mir eben angeführten ähnlich ist. So lange die Ungleichheit in der Temperatur zweier Körper groß ist, geschieht die Mittheilung der Wärme schnell; aber sie wird allmählig langsamer, wenn sich die Körper einer gleichförmigen Sättigung nähern: taucht man z. B. ein Thermometer in eine viel wärmere oder viel kältere Flüssigkeit; so ist sein Steigen oder Fallen anfangs sehr schnell, nachher wird sein Gang langsamer, so wie es dem Gleichgewicht der Temperatur näher kommt.

Newton hat mit vieler Wahrscheinlichkeit angenommen, daß sich die Wärmemengen, die ein Körper in kleinen Zeiträumen verliert, wie sein jedesmahliger Ueberschuß an Wärme über die Temperatur des umgebenden Mittels verhalten. Wenn also ein Körper um 180 Grad heißer ist, als die Atmosphäre, so verliert er in einem gleichen Zeithheilchen doppelt so viel Wärme, als er während desselben verlieren würde, wenn seine Temperatur die in der Atmosphäre vorhandene nur um 90 Grad überträfe. Hieraus folgt, daß bei einem arithmetischen Verhältnisse der Zeiten, der Wärmeverlust in einer geometrischen Reihe fortschreiten wird, und daß sich die in ihm noch übrige Wärme, als die Differenz zwischen der Temperatur des Körpers

und der äußern Luft betrachtet, nach eben diesem Gesetze richten wird *).

Außer dieser allgemeinen Ursache aber von den immer langsamer fortschreitenden Temperaturveränderungen, unterscheiden sich die Körper von einander durch die Eigenthümlichkeit, daß sie die Wärme mehr oder weniger leicht mittheilen, oder daß sie mehr oder weniger gute Leiter sind.

Die ungleiche Geschwindigkeit, womit sich die Wärme Körpern mittheilt, die dennoch zu einer gleichförmigen Temperatur gelangen, ist bei einer von Delüc angeführten Beobachtung bemerkenswerth. Er hatte für seine Hygrometer ein Gestell gemacht, worin sich durch eine Verbindung von Glas und Kupfer die Wirkungen der Wärme auf diese beiden Substanzen aufhoben, wofern die Temperaturveränderungen langsam waren: erfolgten sie aber plötzlich, so brachte beim Uebergange von der Kälte zur Wärme die schnellere Erhitzung des Kupfers eine Bewegung hervor, als hätte sich die hygroskopische Substanz verlängert; nach einem Stillstand erfolgte darauf eine entgegengesetzte Bewegung, durch die langsamere Ausdehnung des Glases **).

*) Crawford über die Wärme der Thiere; a. d. Engl. übers. von L. Crell. Leipzig 1789. S. 52. Auch findet man sehr scharfsinnige Untersuchungen über diese Gesetze in Lamberts Pyrometrie. Berlin 1779. S. 136 — 195. F.

**) Philos. Trans. 1791. p. 40. „Das Gestell bestand aus zwei 4 Fuß langen Glasstäben, die oben und unten aneinander befestigt waren. Ein dünner Draht von Kupfer (brass) von bestimmter Länge war an dem obern Ende eines dieser Glasstäbe befestigt, ging von da abwärts, unten über eine Rolle, und stieg

Diese Eigenschaft ist besonders an den festen Körpern beobachtet worden, wo sie sich zeigt, ohne daß eine fremde Ursache ihre Resultate abändert; aber die tropfbaren Körper besitzen sie ebenfalls, und daher kommt es, daß die Thermometer mit Weingeist einen langsamern Gang haben, als die mit Quecksilber gefüllten, wie Crowford bemerkt hat: allein bei den tropfbaren Flüssigkeiten muß man die von der Ortsveränderung ihrer Theile herrührenden Wirkungen von denen unterscheiden, die von der Leitungsfähigkeit abhängen.

Die Bewegung bringt in Ansehung der Wärmemitheilung eine ähnliche Wirkung hervor, wie wir bei der Auflösung bemerkt haben: indem sie die Theile von der ungleichsten Temperatur einander nahe bringt, verstärkt sie ihre gegenseitige Einwirkung, und beschleunigt das Gleichgewicht der Temperatur; auch entsteht durch die Verschiedenheit des specifischen Gewichts eine Strömung, welche den am meisten erhitzten Theil von dem Punkte, woher

„dann wieder einen halben Zoll in die Höhe. Hier war an
 „dem Draht des hygroskopischen Fadens unteres Ende befestigt,
 „dessen oberes Ende mit dem Zeiger des Instruments verbunden
 „war. Durch diese Vorrichtung wurde bewirkt, daß bei lang-
 „samer Veränderung der Temperatur, das untere Ende des hy-
 „groskopischen Fadens, auf keine bemerkliche Art seine Stelle
 „veränderte. Wurde aber das Instrument aus kälterem Wasser
 „unmittelbar in wärmeres gebracht, so bewegte sich der Zeiger
 „augenblicklich so, als hätte sich der hygroskopische Faden ver-
 „längert; eine Folge davon, daß sich das Metall schneller als
 „das Glas ausdehnte: nachher kehrte der Zeiger zurück; eine
 „Folge der langsamer nachfolgenden Ausdehnung des Glases.“

die Wärme mitgetheilt wird, entfernt, und den am wenigsten ausgedehnten dahin bringt; aber diese von einerlei Ursache (von der Erwärmung und Auflösung) herrührenden Wirkungen befolgen (in beiden) einen entgegengesetzten Gang, weil das specifische Gewicht in dem einen Falle geringer, im andern hingegen größer wird, so daß man auf die dem untern Theil einer Flüssigkeit mitgetheilte Wärme dasjenige anwenden muß, was ich über die an der Oberfläche vorgehende Auflösung eines Salzes gesagt habe (228).

Hieraus ergibt sich, daß man bei der Mittheilung der Wärme einen großen Unterschied finden muß, je nachdem sie von dem untern oder von dem obern Theile einer Flüssigkeit her geschieht: die letzte muß weit langsamer erfolgen, weil in den kleinsten Theilen ein immerwährendes Bestreben vorhanden ist, in ruhenden Schichten zu beharren, die nur eine allmähliche und geringe Temperaturverschiedenheit unter einander besitzen, da im ersten Fall die Ungleichheit des specifischen Gewichts dahin strebt, die am wenigsten erhitzten Theile immerfort, dem Mittelpunkt, von wo die Wärme ausgeht, näher zu bringen.

Diese Wirkung wird noch durch eine andere Ursache verstärkt. Während die Wärme nur mit Schwierigkeit von den oberen Schichten zu den untern hindurchdringt, bilden sich auf der Oberfläche Dämpfe, die, von den umgebenden Körpern erkältet, den neuen auf sie folgenden Platz machen, so daß die Flüssigkeit nach und nach durch die Wände des Gefäßes und besonders an der Oberfläche Wärme verliert: dadurch wird die Mittheilung der Wärme

zwischen den verschiedenen Schichten immer langsamer und schwieriger.

Diese verschiedenen Wirkungen muß man sorgfältig unterscheiden, wenn man die Erscheinungen betrachtet, welche die Mittheilung der Wärme zwischen Körpern in verschiedenen Aggregatzuständen darbietet.

Wegen des ungleichen Widerstandes der Leitungskraft vertheilt sich die Wärme, sowohl zwischen tropfbaren als festen Körpern zuweilen so, daß die eine Substanz sie ganz an sich zu nehmen scheint, während eine andere nur wenig ihre Temperatur ändert. Wenn sich z. B. ein schlecht leitender Körper mit gutleitendem in Gemeinschaft befindet, so geht die Wärme des umgebenden Mittels in ihm selbst nur langsam aus einer Schicht in die andere über, in den übrigen aber geschieht dieser Uebergang schnell: daher wird die Wärme des umgebenden Mittels bald geschwächt, und da sich dieser Erfolg in dem Maasse, worin die Temperatur abnimmt, immer verstärkt, so gewinnt ein solcher Körper, selbst in geringer Entfernung vom Mittelpunkte der ausströmenden Wärme, nur eine kaum merkliche Erhöhung seiner Temperatur.

232. Die Fortpflanzung der chemischen Wirksamkeit nimmt in zusammengesetzten Substanzen einen besondern Charakter an, je nachdem sie vermöge einer abgeleiteten, oder vermöge ihrer ursprünglichen Verwandtschaften wirksam sind.

Wenn eine Substanz vermöge der abgeleiteten Verwandtschaft wirkt, so bringt sie mehr oder weniger schnell ihre volle Wirkung hervor, und diese wird nur langsamer, wenn ihre Wirksamkeit anfängt schwach zu werden; sie ver-

hält

hält sich eben so wie die einfachen Körper: wirkt sie aber vermöge ihrer ursprünglichen Verwandtschaften; so zeigt sich ihre Wirksamkeit, wenn sie anders nicht sehr lebhaft ist, weit langsamer, als sie es nach dem Grade ihrer Schwäche sonst thun sollte. Mischt man z. B. Salpetersäure mit einer alkalischen Grundlage, so bringt man sie bald bis auf den Neutralisationspunkt, selbst wenn die Acidität und Alkalität durch eine große Menge Wasser sehr geschwächt sind: mischt man aber Salpetersäure und Salzsäure zusammen: so trennt sich, selbst bei einer hinreichend starken Bewegung, der Sauerstoff nur langsam von dem Stickstoff, um sich mit der Salzsäure zu verbinden, und mit ihr als oxydirt salzsaures Gas zu verdampfen; dagegen löset die Salpetersäure unmerklich das Salpetergas auf, um mit einem andern Theile der Salzsäure als Salpeter-Salzsäure verbunden zu bleiben. Nur nach einem langen Zeitraum können die hier wirksam werdenden Kräfte in einen Zustand des Gleichgewichts gelangen.

Daher kommt es, daß eine Substanz oft anfängt, vermöge einer abgeleiteten Verwandtschaft zu wirken, und daß sie hernach langsam vermöge ihrer ursprünglichen Verwandtschaften fortwirkt. So verändert eine salpetersaure Auflösung eines Metalls, wenn man sie aufbewahrt, oft ihre Natur: sie entfernt sich von ihrem anfänglichen Sättigungszustande, das Metall oxydirt sich immer mehr, und zuweilen bildet sich eine immer größer werdende Menge Ammonium, wenn auch die Temperatur und die übrigen Umstände dieser Veränderung nicht günstig gewesen sind.

Je mehr die ursprünglichen Verwandtschaften durch neue Verbindungen, die eine höhere Sättigungsstufe zur

Folge haben, an ihrer Kraft einbüßen, desto geringer wird ihre unmittelbare Wirksamkeit (184); desto langsamer äußert sie sich. Gießt man oxydirte Salzsäure auf eine Auflösung von wenig oxydирtem Eisen; so oxydirt sich das Metall bald vollkommen, weil die abgeleitete Verwandtschaft der oxydirten Salzsäure sehr schwach, und folglich der Wirksamkeit des Eisens wenig hinderlich ist: bedient man sich aber einer Auflösung des oxydirt salzsauren Kali, worin eine größere Verhältnismenge von Sauerstoff, aber durch eine stärkere abgeleitete Verwandtschaft gebunden, vorhanden ist; so zeigt sich jene Wirkung nur nach einem weit beträchtlicheren Zeitraum, und dauert viel länger. Die Wirksamkeit des Wärmestoffs, wodurch die abgeleitete Verwandtschaft geschwächt wird, beschleunigt ebenfalls die Wirksamkeit der ursprünglichen Verwandtschaften; so daß man vermittelst desselben in dem eben angeführten Fall den Erfolg sehr schnell herbeiführen kann.

Wenn das Eisen die Salpetersäure zerlegt, und das Salpetergas daraus entbindet, so äußert sich seine Wirksamkeit zuweilen anfangs sehr langsam, und kann sogar, wenn die Säure nicht concentrirt genug, und die Temperatur zu niedrig ist, kaum in Gang kommen; nachher wird die Wirksamkeit lebhaft und stürmisch, obgleich der Zustand der Verhältnismengen ihr immer ungünstiger wird; dies rührt daher, weil die sich entbindende Wärme verhältnißmäßig die Wirksamkeit der abgeleiteten Verwandtschaft schwächt: auch wirkt sie zugleich auf das Eisen, und mindert seine Cohäsionskraft; doch ist die letzte Wirkung unter diesen Umständen im Verhältniß gegen die andere sehr geringe.

Diese langsame Wirksamkeit der abgeleiteten Verwandtschaft zeigt sich bei der Mischung metallischer Auflösungen, worin die Metalle auf ungleichen Stufen der Oxydation stehen. Nur in einem mehr oder minder langen Zeitraum gelangen sie zu einer gleichförmigen Oxydation, und nehmen die ihrem Zustande angemessenen Verhältnismengen von Säuren an, um entweder in der tropfbaren Verbindung zu beharren, oder Niederschläge zu bilden. Da aber meine Meinung über die zuletzt erwähnten Erscheinungen von der am allgemeinsten angenommenen abweicht; so verschiebe ich deren Entwicklung bis zu einem andern Theile dieses Werks.

233. Die in diesem Kapitel vorgetragenen Betrachtungen zeigen, wie wichtig es für eine richtige Schätzung der chemischen Wirksamkeit ist, seine Aufmerksamkeit auf ihre Fortpflanzung und auf die zu deren Abänderung etwa mitwirkenden Umstände zu richten, und wie sehr man sich irren könnte, wenn man die Verbindungen, die eine Substanz in den ersten Augenblicken, wo sie thätig ist, bewirken mag, für die Gränzen ihrer Verwandtschaft ansähe.

Wenn die chemische Wirksamkeit schwach ist: so geschieht ihre Fortpflanzung langsam, so daß man leicht zum Irrthum verführt werden kann, wenn man das Resultat davon zu schnell auffassen will: so sieht man viele Verbindungen, die man nicht für möglich hielt, zu Stande kommen, wenn man die dazu nöthige Zeit abwartet, ich will unter der großen Anzahl von Beispielen, die sich hier darbieten, nur zwei auswählen.

Man glaubte, daß das Wasserstoffgas durch seine

Ausdehnbarkeit gegen die Einwirkung der oxydirten Salzsäure gesichert wäre; indessen hat Cruikshank beobachtet, daß sich die oxydirte Salzsäure, wenn man das Wasserstoffgas vier und zwanzig Stunden hindurch mit ihr in Berührung ließ, vollkommen zersetzte, und in den Zustand der bloßen Salzsäure überging, wobei das Wasserstoffgas Wasser bildete: auch hat sich das Kohlen-Wasserstoffgas mit dem oxydirten salzsauren Gas langsam zersetzt *), und es ist Wasser nebst Kohlensäure daraus zum Vorschein gekommen. Vermittelt einer sehr langsamen Wirksamkeit hat sich, nach Sennebier's und seines geschickten Mitarbeiters Huber Beobachtungen **), das Wasserstoffgas beim Reimen in oxydirtes Kohlestoffgas (*gaz oxicarburé*) verwandelt: es scheint sogar, als hätten sie wahrgenommen, daß sich, wenn man eine Mischung von Sauerstoffgas und oxyditem Kohlenstoffgas lange über Wasser stehen läßt, nach und nach Kohlensäure bildet.

Die Langsamkeit bei der Fortpflanzung der chemischen Wirksamkeit wird durch alle Mittel verringert, welche die Theile, deren Sättigungszustand am ungleichsten ist, einander nahe bringen: daher bringt die Bewegung bei tropfbaren und ausdehnbaren Flüssigkeiten das Gleichgewicht der Sättigung schneller zu Stande.

Die Verschiedenheit des specifischen Gewichts, vermöge deren die ungleich gesättigten Schichten einer Flüssigkeit von einander entfernt gehalten werden, wenn das Wasser

*) Bibl. Britann. Tom. XVIII.

**) Mem. sur la germination.

ein unten am Boden liegendes Salz auflöset, bringt den entgegengesetzten Erfolg hervor, wenn die Auflösung an der Oberfläche vorgeht, alsdann entsteht eine Strömung, wodurch die am wenigsten gesättigten Theile der Flüssigkeit an die Oberfläche des aufzulösenden Salzes gelangen, und diese Strömung, wirkt eben so wie die Bewegung: sie bringt die Theile, deren Sättigung am ungleichsten ist, mit einander in Berührung, und beschleunigt ihre wechselseitige Einwirkung.

Aber unabhängig von der Stärke der Wirksamkeit scheinen die Substanzen eine ungleiche Anlage zu einer schnelleren oder langsameren Erzeugung der von ihnen gebildeten Verbindungen zu besitzen: sie sind bessere oder schlechtere Leiter der chemischen Wirksamkeit, und ein gewisser Grad von Ungleichheit in dieser Eigenschaft kann anfangs Verbindungen veranlassen, an deren Stelle hernach durch eine langsamere Einwirkung wieder neue treten, bis das Gleichgewicht der Verwandtschaft erreicht ist.

Die Körper besitzen in Hinsicht auf die Wärme eine der vorigen ähnliche Eigenschaft; sie sind bessere oder schlechtere Leiter derselben: die Fortpflanzung der Wärme geschieht ebenfalls schneller bei einer großen Ungleichheit der Temperaturen, so daß die Bewegung oder die vom verschiedenen specifischen Gewichte veranlaßte Strömung dabei eben dieselben Erscheinungen hervorbringt, die man bei der Auflösung der Salze bemerkt. Man muß daher bei der Erklärung aller von der Wärmemittheilung herrührenden Erscheinungen an tropfbaren und ausdehnbaren Körpern, ihr Leitungsvermögen, den Abstand der Tempera-

turen, und die Wirkungen des specifischen Gewichts, wodurch die Lage der Theilchen abgeändert wird, mit in Anschlag bringen (Anmerkung XVI.) Die Wärme wirkt bei den Auflösungen mit, indem sie theils durch Veränderung des specifischen Gewichts Bewegungen veranlaßt, theils auch den Widerstand der Cohäsion vermindert, dadurch bewirkt sie einen größern Unterschied zwischen den entgegengesetzten Kräften.

Die Aehnlichkeit, die ich oben zwischen den Verbindungen des Wärmestoffs und den übrigen chemischen Verbindungen angegeben habe, vereinigt sich hier mit derjenigen, die wir zwischen der Fortpflanzung der chemischen Wirksamkeit, welche die Auflösungen hervorbringt, und zwischen der Fortpflanzung der Wärme finden, die sich in Körpern von ungleicher Temperatur ins Gleichgewicht zu setzen sucht.

Bei den zusammengesetzten Substanzen, besonders wenn darin von Natur gasförmige Bestandtheile anzutreffen sind, ist die abgeleitete Verwandtschaft weit schneller wirksam, als die ursprünglichen Verwandtschaften, selbst alsdann, wenn die ihr entgegengesetzten Kräfte sie aufzuheben vermögen; es sey denn, daß sie kein großes Uebergewicht haben: daher kommt es, daß man oft eine Verbindung durch eine abgeleitete Verwandtschaft sich erst bilden, und dann nach der Wirksamkeit der ursprünglichen Verwandtschaften wieder Platz machen sieht.

U n m e r k u n g e n

z u m f ü n f t e n A b s c h n i t t.

D r e i z e h n t e U n m e r k u n g

(in S. 202.)

Bo n v o i s i n zeigt, nachdem er ausgemacht hat, daß die durch Auflösung calcinirter Knochen in Schwefelsäure erhaltene Phosphorsäure keinen merklichen Antheil von Schwefelsäure mehr enthält, und daß man allen schwefelsauren Kalk durch die Krystallisation davon trennt, wofern man nicht eine zu große, nämlich sich auf mehr als zwei Drittheile der calcinirten Knochen erstreckende Verhältnismenge von Schwefelsäure angewandt hat, daß, wie ich gesagt habe, die Phosphorsäure einen Theil Kalk an sich hält: er hat bewiesen, daß man durch Sättigung mit Ammonium einen Niederschlag von phosphorsaurem Kalk daraus erhält, wie schon Bergman beobachtet hatte, und daß nur ein Theil des Kalks durch das Ammonium gefällt wird; so daß die gesättigte Auflösung nur eine Verbindung der Phosphorsäure mit Ammonium und mit Kalk geben würde, die der von Fourcroy bekannt gemachten Verbindung der phosphorsauren Talkerde und des phosphorsauren Ammoniums ähnlich ist: er hat bemerkt, daß man, nachdem der Niederschlag durch Ammonium beendigt ist, vermittelst des kohlensauren (Ammoniums) einen neuen Niederschlag erhält, der aus kohlensaurem Kalk besteht, und daß man auf diese Weise den sämmtlichen von der Phosphorsäure aufgelöst gehaltenen Kalk als kohlensauren Kalk fällen kann; so daß er gerathen hat, von diesem Verfahren Gebrauch zu machen, indem man das phosphorsaure Ammonium nach dem Niederschlage abdampfen und sich krystallisiren ließe, um den Phosphor zu bereiten und die Phosphorsäure aufs vortheilhafteste zu benutzen: er hat sogar behauptet, man könne sich

durch dieses einfache Mittel eine vollkommen reine Phosphorsäure verschaffen, wenn man das Ammonium in einem silbernen Gefäße durch die Hitze verjaget. Diese Versuche haben mir genau geschienen, wenn nicht etwa in dem Niederschlage durch kohlensaures Ammonium noch einiger phosphorsaure Kalk enthalten ist, und das phosphorsaure Ammonium noch einen ziemlich beträchtlichen Theil Kalk an sich hält, den man darin bemerkt machen kann, wenn man mit der Auflösung desselben kohlensaures Kali oder Natron mischt; so daß dieses Salz zur Bereitung des Phosphors sehr zweckmäßig ist, daß aber die dadurch erhaltene Phosphorsäure nicht derjenigen an Reinheit gleich kommt, die man durch Verbrennung des Phosphors gewinnt, wenn man ihn hernach, durch Behandlung mit Salpetersäure, mit Sauerstoff sättigt.

Gay-Lussac hat ein Mittel gefunden, die Phosphorsäure unmittelbar noch reiner von Kalk zu erhalten, als durch das vorige Verfahren. Dieß Mittel besteht darin, zu der verdickten und vom schwefelsauren Kalk befreiten Phosphorsäure etwas Kleesäure zu thun; hierauf vermischt er eine beträchtliche Menge Alkohol damit, der die Phosphorsäure auflöst, und den kreesauren Kalk übrig läßt: indessen hat sich bei den Prüfungen noch eine sehr kleine Verhältnismenge Kalk mit der Phosphorsäure verbunden gezeigt. Man hat geglaubt, daß der Alkohol die Phosphorsäure nicht auflöste, und Bouelle, der um die Zeit der Bekanntwerdung des sogenannten Scheeleschen Verfahrens wichtige Beobachtungen über dasselbe machte *), bediente sich seiner, um die Phosphorsäure aus den Knochen, die in Salpetersäure aufgelöst waren, niederzuschlagen, nachdem er einen Theil des Kalks mittelst der Schwefelsäure abgeschieden hatte; aber der so erhaltene Niederschlag ist ein gesäuerter phosphorsaurer Kalk, und durch wiederholte Auflösungen würde man ihn zu phosphorsaurem Kalk machen.

Die Eigenschaft, ein durchsichtiges und zerfließbares Glas

*) Journ. de Médecine, Octobre 1777.

zu bilden, ist kein Beweis, daß die Phosphorsäure keinen Kalk mehr enthält; denn Bonvoisin erhielt ein solches Glas aus der mit Ammonium gesättigten Phosphorsäure, und aus derjenigen, wozu er kohlensaures Ammonium gebracht hatte, nur enthielt das erste, wie sich aus seinen eigenen Versuchen ergibt, noch eine Verhältnismenge Kalk, und auch das letzte enthielt noch einen Antheil davon.

Fourcroy und Bauquelin behaupten, das kohlensaure Ammonium besitze nicht die Eigenschaft, den phosphorsauren Kalk zu zersetzen und kohlensauren Kalk niederzuschlagen: sie müssen den Versuch mit einem phosphorsauren calcinirten Kalk angestellt haben, dessen Cohäsionskraft die Wirksamkeit des kohlensauren Ammoniums gehindert haben wird; aber in diesem Fall hat Bonvoisin jene Zerlegung nicht angestellt.

Ich bin mit meinen gelehrten Collegen über die Anwendung der Kleeensäure zum Niederschlagen des Kalks aus der Phosphorsäure, und vermöge deren sie die Verhältnismenge von Kalk im Schmelze der Zähne zu bestimmen gesucht haben, noch nicht gleicher Meinung: ich trete in dieser Hinsicht Bonvoisin bei, der durch seine Versuche beweiset, daß die Kleeensäure den von einer Säure in einer Auflösung gehaltenen Kalk nur zum Theil niederschlägt, und diese Wirkung ist desto geringer, je größer der Ueberschuß an Säure ist, welche der Bildung des klee-sauren Kalks widerstrebt, weil der klee-saure Kalk in den Säuren auflöslich ist *). Was das Verfahren bei Bereitung des Phosphors betrifft, so muß die Erfahrung, vermöge der Vergleichung der Kosten, zwischen dem von Bonvoisin und dem von Giobert, Fourcroy und Bauquelin angerathenen Verfahren entscheiden, welches letztere darin besteht, die Phosphorsäure durch salpetersaures oder essigsaures Blei niederzu-

*) Wenn indessen die überschüssige Säure durch irgend eine alkalische Substanz abgestumpft wird, so fällt aller klee-saure Kalk nieder, oder er müßte in so unbedeutender Menge zurückbleiben, daß man ihn durch sein Prüfungsmittel entdecken kann.

schlagen, um sich hernach dieses Niederschlages zu bedienen; doch flößt mir der Umstand einiges Mißtrauen gegen diese Verfabrungsart ein, daß sich das phosphorsaure Blei in den Säuren auflöset, so daß ein Theil davon in der Auflösung bleiben kann. Trommsdorf behauptet auch, daß das in der Retorte übriggebliebene reducirte Blei, welches zu dieser Operation gebraucht ist, phosphorhaltiges Blei sey *).

Zwischen dem gesäuerten phosphorsauren Salze, dessen ich mich bedient habe, und dem von Fourcroy und Wauquelin gebrauchten, muß ein großer Unterschied seyn, weil sie sagen, daß es im Wasser unter Verschluckung von Wärmestoff auflöslich ist, da das meinige, obgleich auf verschiedene Arten bereitet, immer nur zum Theil auflöslich war, und sich, wie ich es auseinander gesetzt habe, in zwei verschiedene Verbindungen theilte. Von der andern Seite sagt Bonvoisin, daß dieß Salz im Wasser unauflöslich ist.

In der gelehrten Denkschrift, worin Bollaston die Substanzen und Verbindungen beschrieben hat, die man in den menschlichen Steinen antrifft **), und welche theils aus Saussure's Steinsäure (acide lithique), sie mag nun als eine Säure, oder nach Pearson's Meinung als ein Dryd anzusehen seyn, theils aus klee saurem Kalk, welcher den grandigen Stein (calcul mural) auszeichnet, theils aus phosphorsaurer Ammonium = Salzerde, und theils aus phosphorsaurem Kalk bestehen, wodurch einige Arten von Stein ein krystallisches Ansehen erhalten, findet er einen Unterschied zwischen diesem und zwischen dem in den Knochen enthaltenen phosphorsauren Kalk, und scheint den letzten als eine phosphorsaure Verbindung mit einem Ueberschuß an Kalk anzusehen; indessen rührt dieser Ueberschuß nur von dem kohlensauren Kalk her, den Fourcroy angegeben, und dessen Daseyn Hatchet unmittelbar bewiesen hat: in der

*) Ann. de Chim. Tom. XXXIV.

**) Philos. Trans. 1797.

That könnte ein Ueberschuß an Kalk mitten unter andern Substanzen, die ein ziemlich starkes Bestreben zur Verbindung mit ihm besitzen, sich nicht erhalten.

Vierzehnte Anmerkung.

(zu S. 214).

Wenn mich die von mir angegebenen Beobachtungen nicht täuschen, so werden die besondern Eigenschaften der Bestandtheile einer Verbindung, welche durch die Verwandtschaft erzeugt wird, mehr oder minder dabei gesättigt, und bringen auf diese Weise abgeändert, die Eigenschaften der Verbindung hervor: besonders entstehen in Substanzen, die sich nicht im ausdehnungsfähigen Zustande befanden, nach den Mengen derer, welche auf sie eine gegenseitige Einwirkung äußern, und nach den Ursachen, welche derselben beförderlich oder hinderlich sind, sehr veränderliche Verhältnismengen: die Gestalt der Bestandtheile scheint nur von einem geringen Einflusse auf die Bildung der Verbindung, auf ihre Verhältnismengen, und auf ihre chemischen Eigenschaften zu seyn. Da die Form der nächsten Bestandtheile der Verbindung aus der wechselseitigen Einwirkung der entfernten Bestandtheile und des Wärmestoffs entspringt; so muß sie in Verbindungen von eben derselben Art einerlei, oder fast einerlei seyn: aber sie kann auch bei sehr ungleichen Verbindungen gleich befunden werden: ein ähnliches Resultat kann aus der wechselseitigen Einwirkung sehr verschiedener Substanzen hervorgehen.

Wenn hernach die nächsten Bestandtheile eine sehr schwache wechselseitige Einwirkung auf einander äußern, und sich bei der Krystallisation zu grupiren bemüht sind: so muß ihre Gestalt von sehr großem Einfluß und die Resultate dieser schwachen Wirksamkeit müssen ihr untergeordnet und ziemlich gleichförmig seyn: alsdann entstehen die Erscheinungen der Krystallisation und die Verhältnisse der Structur, welche Häu mit einem

so ausgezeichneten Scharfsinn entwickelt hat. Ist aber die wechselseitige Einwirkung zu lebhaft, sind ihre Wirkungen zu rasch, oder werden sie durch Gegenursachen behindert; so kann die Gestalt der nähern Bestandtheile nicht mitwirken, und dennoch besitzt die zusammengesetzte Substanz die sämtlichen Eigenschaften, die von ihrem Streben nach der Verbindung, oder von ihrer Cohäsionskraft abhängig sind.

Diese Grundsätze stehen mit denen, worauf Haüy sein System der Mineralogie gebauet hat, im Widerspruch; dies nöthigt mich, unbeschadet der tiefen Achtung, die ich gegen seine Einsichten und gegen seine gelehrten Arbeiten hege, zu einer Untersuchung, die dazu dienen kann, die Verbindung, welche zwischen der Chemie und der Mineralogie Statt finden muß, und welche Haüy selbst gar nicht zu stören beabsichtigt hat, zu bestimmen: ich werde bei derselben weit mehr die aus der mineralogischen Beobachtung, als die aus den bloßen chemischen Erscheinungen etwa gesammelten Resultate betrachten.

Haüy sagt, indem er von der Methode spricht, die er zur Classification der Mineralien angenommen hat: „Ich nahm mir vom Anfang an vor, ihren Gang, so viel als möglich den Resultaten der Chemie gemäß zu lenken. Und in der That, wo sollte man Aehnlichkeiten finden, die zur genauen Verbindung der Mineralkörper untereinander schicklicher wären, als die, welche sich auf den Gehalt eines und eben desselben Bestandtheils gründen? wo sollte man noch schärfere Unterschiede zwischen eben denselben Körpern entdecken, als die, welche von den einem jeden unter ihnen eigenthümlichen Grundstoffen entlehnt sind? Nun heißt ferner, die Körper eines und desselben Naturreichs classificiren, eine durchgeführte Vergleichung nach den Aehnlichkeiten, welche sie verkörpern, und nach den Verschiedenheiten, wodurch sie getrennt werden, unter ihnen aufstellen. Diese Vergleichung wird nun am genauesten, und zugleich möglichst natürlich seyn, es wird der Willkühr dabei am wenigsten überlassen bleiben, wenn wir bei ihr eine solche Rücksicht nehmen, welche uns die innerste Zusammensetzung

„und das Wesen jeder Substanz angiebt, und uns lehrt, was sie an sich selbst ist. Hiermit wird man weit mehr leisten, als durch die Angabe der äußern Verhältnisse, oder höchstens der äußeren Wirkungen der Substanzen.“

„Ehe wir weiter gehen, wollen wir bemerken, daß im gegenwärtigen Fall zwei Probleme zu lösen sind. Das erste besteht darin, die Substanzen, welche das System umfassen muß, samt und sonders einzutheilen und in Unterabtheilungen zu bringen, daß jede darin an ihrem richtigen Platz steht. Dieß nennt man eben klassificiren. Der zweite hat zum Gegenstande, leichte und bequeme Mittel anzugeben, um jede Substanz zu charakterisiren, daß man sie überall, wo man sie findet, erkennen und im Systeme den ihr angewiesenen Platz auffinden könne *).“

Aus diesen sehr richtigen Betrachtungen folgt offenbar, daß die chemischen Eigenschaften, welche die Mineralien auszeichnen, so weit als möglich zu ihrer Klassifikation dienen müssen, und in der That bauet Haüy seine erste Abtheilung in vier große Klassen bloß auf die chemischen Kennzeichen.

Alle Unterabtheilungen werden sich aus gleichem Grunde, so viel als möglich auf die chemische Zerlegung gründen müssen, wenn wir dadurch in den Stand gesetzt sind, über die Zusammensetzung zu entscheiden, und wenn nicht gehörig hervorstechende Eigenschaften eine besondere Anordnung erforderlich machen.

Man wird aber bald gewahr, daß einige Substanzen aus einem bloßen mechanischen Gemenge bestehen, da sich andere hingegen in einem Zustande der Verbindung befinden: nun ist es klar, daß jene, wenn sie sich auch in einem eben so beharrlichen, gleichförmigen Zustande befinden, wie die übrigen, doch von ihnen getrennt werden müssen, selbst wenn die chemische

*) Haüy's Mineralogie I. S. 17 — 19 der deutschen Uebersetzung; im Original, Discours préliminaire S. XXI — XXIII. B.

Zerlegung in ihnen gleiche Mengen von eben denselben Bestandtheilen angäbe.

Die Zusammensetzung einer Substanz, deren nächste Bestandtheile von einer Verbindung herrühren, kann entweder an bestimmte Verhältnismengen gebunden seyn, oder es kann auch für ihre Verhältnismenge einen Spielraum geben, wodurch das System mehr oder minder an Bestimmtheit verlieren würde. Die Beobachtung zeigt bald, daß der letzte Fall am häufigsten eintritt; so daß man, wenn man bloß dem sichersten Führer folgt, doch zu keiner Klassification zu gelangen vermag, die in aller Strenge den Bestandtheilen der Mineralien entspräche, und man muß eine Genauigkeit aufgeben, welche die Mineralogie nicht verträgt.

Noch mehr, einerlei Zusammensetzung kann in den Mineralien doch mit so verschiedenen physischen Eigenschaften verbunden seyn, daß eine Unterscheidung nothwendig wird; so darf man den Bergkrysalall nicht mit dem Kiesel (silex) zusammenwerfen, ob sie gleich auf einerlei Art zusammengesetzt sind. Man bedarf also bei den Unterabtheilungen anderer Kennzeichen selbst für die einfachen, oder für solche Substanzen, deren nächste Bestandtheile in einem Zustande der Verbindung sich befinden, allein sie müssen den chemischen Kennzeichen untergeordnet werden: und in jedem Fall ist es zweckmäßig, die sämtlichen leicht erkennbaren Merkmale, wie diejenigen sind, die man dem berühmten Werner verdankt, zusammen zu stellen, damit sie bei einer zusammengesetzten Substanz zur Bezeichnung dienen, ohne daß man nöthig hat, seine Zuflucht zur chemischen Zerlegung zu nehmen.

Unter diese Kennzeichen der zweiten Ordnung gehören die Kryallisationsformen: aber wie vielen Werth muß man darauf setzen? Hier weiche ich von Haüy's Meinung ab, der ihnen eine zu große Wichtigkeit beigelegt zu haben scheint, und der, ohne Rücksicht auf anfangs angegebene Grundsätze seine Arten und Spielarten bloß auf die Verhältnisse der Structur gründet.

Nachdem er gezeigt hat, daß die Chemie nicht immer die

zwischen den Mineralien vorzusetzenden Kennzeichen angiebt, welches ich nicht bestreite, drückt er sich folgendermaßen aus:
 „Es giebt ein weit vesteres und wegen seiner Unveränderlichkeit
 „bequemeres Kennzeichen, dasjenige nämlich, welches von der
 „bestimmten Gestalt des integrirenden Moleküls hergenommen
 „wird, weil diese Form ohne irgend eine merkliche Veränderung
 „unabhängig von allen Ursachen, welche die übrigen Kennzei-
 „chen abändern können, besteht *). . . .“

„Sagt man vielleicht, daß es Formen von integrirenden
 „Moleküls gäbe, welche bei Substanzen von ganz verschiedener
 „Natur dennoch gleich sind. So bemerke ich zuvörderst, daß dies
 „nur von solchen geometrischen Körpern gilt, die einen beson-
 „dern Charakter von Regelmäßigkeit haben, so daß in allen
 „übrigen Fällen die Form des integrirenden Moleküls zur Best-
 „sehung der Gattung allein hinreicht. Ich antworte ferner, daß
 „die meisten Substanzen, welche ein gleiches Molekül haben,
 „(und eben das gilt auch von denen, die, wie die dehnbaren
 „Metalle niemals ein blättriges Gefüge besitzen,) durch andere
 „Merkmale leicht zu erkennen sind; z. B. der Würfel kommt
 „als integrirendes Molekül dem boragesäuerten Talc (Boracit)
 „dem salzgesäuerten Natron (Steinsalz), dem geschwefelten Blei
 „(Bleiglanz), dem geschwefelten Eisen (Schwefelkies), u. s. f.
 „zu, lauter Substanzen, die sich auch ohne mechanische Theilung
 „sehr leicht erkennen lassen **).“

Darf man wohl mit Recht ein so ausgedehntes Vertrauen
 auf ein Kennzeichen setzen, das zwischen so entgegengesetzten
 Substanzen, wie die genannten sind, und wozu man noch meh-
 rere hätte hinzusetzen können, keine Verschiedenheit anzeigt?
 Man sagt, man könne in diesem Fall zu andern Merkmalen
 seine Zuflucht nehmen, und man nimmt dieselben von der chemi-

*) Hall's Mineralogie I. S. 220 der deutschen Uebersetzung.
 S. 156 des Originals. B.

**) Ebendaselbst S. 224: im Original S. 159. B.

schen Methode her: aber daraus ergiebt sich sogleich die Folgerung, daß diese Methode weit umfassender und sicherer, obgleich allein nicht völlig hinreichend ist.

Bei einfachen und von Natur festen Substanzen kann man glauben, daß die Gestalt der Massentheilchen entscheidendere Verhältnisse behauptet, als bei den zusammengesetzten; da aber einerlei Gestalt bei ungleichen Substanzen vorkommen kann, so muß die Zerlegung vorläufig die Natur der Substanz, worin sie vorkommt, festgestellt haben: und wenn nun diese Gestalt nicht bestimmt erkennbar ist, soll man der Substanz keinen Namen und keine Klasse anweisen, und wenn andere Eigenschaften uns darüber belehren, daß sie zu einer bestimmten Art gehöre, soll man es als nothwendige Folge ansehen, daß ihre Moleküls die Gestalt haben müssen, die sich sonst mit ihren Eigenschaften verbunden zeigt, oder soll man sich vielmehr bloß auf die Anzeige einschränken, daß ihre Massentheilchen diese oder jene Gestalt haben, das heißt, daß sie eine gewisse Art von Krystallen hervorgebracht haben würden, wenn sie sich durch die Krystallisation hätten vereinigen können?

Um behaupten zu können, daß das integrirende Molekül das Urbild (der Typus) der Art, und daß diese in ihrer Zusammensetzung unveränderlich ist, sieht sich Haüy genöthigt, alle Verschiedenheiten, welche die chemische Zerlegung bei Mineralien, die doch einerlei Form haben, antrifft, als eine fremdartige Substanz anzusehen. „Alles bisherige,“ sagt er *): „führt uns zu einer interessanten Betrachtung über die chemische Mischung der Mineralien. Die Grundstoffe nämlich, welche zur Bildung ihres integrirenden Moleküls zusammentreffen, müssen, wie es mir scheint, in Rücksicht auf ihre Qualität und Quantität beständig seyn, so daß die Substanzen, welche die Resultate der Analyse variirend machen, den Moleküls fremd sind, und

*) Ebendasselbst S. 224: im Original S. 161.

„und bloß zwischen ihnen in der Masse des Minerals liegen.“ Und er setzt in der Anmerkung hinzu: „Ich glaube daß selbst in dem Falle, wo man sagt, daß ein sonst zur Zusammensetzung eines Minerals wesentlicher Bestandtheil im Ueberschuß da ist, dieser überschüssige Antheil gar nicht in die Bildung des Moleküls eingeht, und unter die heterogenen, bloß zufälligen Bestandtheile gerechnet werden muß.“

Nach dieser Lehre bilden sich chemische Verbindungen nur in bestimmten Verhältnismengen, und alles, was sich diesen nicht gemäß in einer Verbindung findet, ist nur ein Gemenge fremdartiger Substanzen, die durch ihre Verwandtschaft gar nichts zu dem Zustande und den Eigenschaften der Verbindung beitragen: in der That ist diese Voraussetzung, die sich gegen die chemische Beobachtung nicht halten kann, für die Behauptung nothwendig, daß die Form des Moleküls der Typus jeder Art (species), und daß diese eine unveränderliche Zusammensetzung ist.

Häüy sieht, als eine Folgerung aus seinen Grundsätzen, die färbenden Theile einiger Mineralien, z. B. des Chromoxyds, welche den Smaragd grün färben, als bloß darin zerstreut an, so daß sie der Durchsichtigkeit nicht schaden. Tom IV. S. 415.

Die Gleichförmigkeit in der Zusammensetzung ungeachtet des verschiedenen specifischen Gewichts der entfernten Bestandtheile, die Durchsichtigkeit, welche beweiset, daß sie nicht einzeln auf die Lichtstrahlen wirken, gemeinschaftliche Eigenschaften, die aber von denen in den einzelnen Bestandtheilen anzutreffenden verschieden sind, geben indessen eine unverwerfliche Anzeige einer vollkommenen Verbindung.

Alle Kennzeichen der Verbindung kommen unstreitig einem Glase zu, welches nach sehr verschiedenen Verhältnismengen zusammengesetzt seyn kann, und es läßt sich nicht sagen, dieser Verbindung wären bestimmte Verhältnismengen und eine ihren integrierenden Theilen zugehörige Form eigenthümlich, und alles übrige befände sich bei der Bildung des Verbundenen nur dazwischen gelagert. Was ich hier vom Glase sage, gilt von allen durchsichtigen Mineralien, worin Oxyde oder sonst Be-

standtheile anderer Art, als diejenigen, denen man die Gestalt ihres integrierenden Moleküls zuschreibt, enthalten sind.

Als eine Folgerung aus dem vorigen Grundsatz, sagt Haüy S. 243 Tom III. :*) „Ich begreife, daß Granit-Arten, Gneiß-Arten u. s. w., daß Gemenge in einander übergehen können; aber anders verhält es sich mit den Arten (species) im eigentlichen Sinn: wenn es sich unglücklicher Weise mit ihnen eben so verhielte, so hätten wir bloß Reihen von Schattirungen, die Mineralogie wäre eine Art von Labyrinth, worin man sich gar nicht zurecht fände, und alles wäre voller Uebergänge, die zu nichts führen würden.“

Daubuisson, der gegen Haüy alle ihm schuldige Verehrung beweiset, bemerkt bei Gelegenheit dieser Stelle: „in unsern Laboratorien verbinden wir Silber und Gold nach Willkühr, und die Mischung bildet eine durchaus gleichartige Masse mit ihren eigenthümlichen Kennzeichen. Die Natur vermag dies ebenfalls, und thut es auch wirklich: wir finden reines Gold, Gold mit Silber gemischt, in verschiedenen Abstufungen wird die Menge des letzten Metalls immer größer, und endlich haben wir reines Silber.“ Er führt hierbei noch andere aus der mineralogischen Beobachtung hergenommene Beispiele an **).

Die Salze selbst, die in ihren Verhältnismengen am unveränderlichsten sind, können einen neuen Bestandtheil annehmen, oder sich unter einander verbinden, ohne daß ihre Krystallenform oder ihre Durchsichtigkeit dabei geändert werden, sie können in ihren Verhältnismengen wechseln, ohne daß ihre Form einige Aenderung leidet, so wie umgekehrt bei einerlei Zusammensetzung die Form ihrer integrierenden Theile verschie-

*) Das Citat ist unrichtig; ich habe aber die Stelle im Original nicht auffinden können. F.

**) Journ. de Phys. Tom LIV.

den seyn kann. Leblanc *) hat Quecksilberoxyd mit salzsaurem Natron verbunden, so daß ein wenig über 12 Gran auf eine Unze Salz kam, welches in der Krystallisation Würfel und Trichter, eben so wie das gewöhnliche salzsaure Natron gab.

Man kann hier die wechselseitige Einwirkung nicht verkennen, welche nicht nur ein für sich allein unauflösliches Oxyd auflöslich macht, sondern es auch, ungeachtet der großen Ungleichheit der specifischen Gewichte, mit dem salzsauren Natron vereinigt hält. Eine Auflösung von schwefelsaurem Eisen und schwefelsaurem Kupfer zu gleichen Theilen giebt tetraëdrische rhomboidalische Prismen von einem grünlichen Blau; die Form dieser Krystalle ist vollkommen genau bestimmt, und man erkennt mit dem bloßen Auge die Gleichartigkeit ihrer Substanzen. Man kann sie mehrere mahl auflösen und krystallisiren lassen, ohne daß diese Substanz, oder die Gestalt ihrer Krystalle auf irgend eine Weise geändert würde... Eine Mischung von drei Theilen schwefelsaurem Eisen und von einem Theil schwefelsaurem Kupfer giebt smaragdgrüne Krystalle von eben derselben Form, wie die vorigen: bloß einiger Unterschied in der Farbe zeigt sich an diesen beiden Arten von dreifacher Zusammensetzung.

Vauquelin hat gezeigt, daß schwefelsaure Thonerde ohne Unterschied sieben Hunderttheile Kali oder Ammonium enthalten kann, ohne daß man irgend einen Unterschied in der Krystallisation wahrnimmt: selbst die Verhältnismenge der Säure kann ungleich seyn, wie ich mich überzeugt habe, und Leblanc hat bewiesen, daß die schwefelsaure Alaunerde eine beträchtliche Menge schwefelsaures Eisen in sich aufnehmen kann, ohne bei der Krystallisation etwas anders, als regelmäßige Octaëdern zu liefern.

*) Journal de Phys. Tom XXXI. p. 95.

Obgleich die Chemiker bis jetzt keine besondere Aufmerksamkeit auf die Formen der dreifachen Salze gewandt haben, so könnte man doch leicht durch zahlreiche Beobachtungen darthun, daß die Salze einen dritten Bestandtheil in sich aufnehmen können, ohne daß dadurch eine entsprechende Veränderung in ihren Formen bewirkt wird; und doch sind diese dreifachen Zusammensetzungen, die ihre Durchsichtigkeit beibehalten, die Wirkung der wechselseitigen Einwirkung ihrer Bestandtheile.

Wenn diese Wahrheit bei den salzigen Substanzen außer Zweifel ist, die einen hohen Grad von Auflöslichkeit besitzen, und auf welche folglich das Wasser im Verhältniß gegen ihre Cohäsionskraft nachdrücklich einwirkt, so muß die wechselseitige Wirksamkeit bei schwer auflöslchen Substanzen noch weit wirksamer seyn, um sie in einen Zustand der Verbindung zu vereinigen.

Es ist also nicht zu verwundern, daß man unter den mineralien beträchtliche Abwechselungen in den Verhältnismengen ihrer Bestandtheile antrifft, ob sie gleich die Zeichen einer Verbindung z. B. die Durchsichtigkeit an sich haben, und man würde auf ein willkürliches System bauen, wenn man in diesen Verbindungen die wechselseitige Einwirkung der Theile, woraus sie bestehen, verkennen wollte.

So findet man bei der Zerlegung der Granaten von zwei wegen der Genauigkeit ihrer Arbeiten gleich bekannten Chemikern, von Klaproth und Bauquelin, eine Ungleichheit, die viel zu groß ist, als daß man sie bloß auf ihre Verfahrensart schieben könnte: ihre Bestimmungen weichen von 52 bis 36 für die Kieselserde, von 28 bis 6 für die Alaunerde, von 41 bis 10 in Ansehung des Eisenoxydes ab. De Lameherie führt andere ähnliche Beispiele an *).

*) Journal de Physique Tom LIV. — Haüy's Mineralogie, B. 2. C. 618 — 622 der deutschen Uebersetzung; im Original C. 540 bis 544. Es werden hier sieben Analysen verschiedener Arten von Granaten aufgestellt, zwei von Klaproth und fünf von Bauquelin.

Es giebt sogar Verbindungen, worin der eine Grundstoff seine eigenthümliche Gestalt ausprägt, ob er sich gleich in geringerer Verhältnismenge als die übrigen befindet: so behält das gypsartige salzsaure Natron das Ansehen des salzsauren Natrons, und theilt sich, so wie dieses, den Seitenflächen eines Würfels parallel (B. II. S. 365: in der deutschen Uebersetzung S. 413); ob es gleich nach Klaproth's Zerlegung auf 100 Theile $31\frac{1}{2}$ salzsaures Natron, $37\frac{8}{10}$ schwefelsauren Kalk und 11 kohlen-sauren Kalk enthält *).

Der rothe Schwefel-Arsenik scheint einerlei primitive Form mit dem Schwefel zu haben, der doch nur ein Zehnthheil der Verbindung ausmacht: dadurch wird Haüy auf eine Betrachtung geleitet, die sich mit den von ihm befolgten Grundsätzen nicht wohl vereinigen läßt. „Es käme also darauf an, daß man wüßte, ob man sich bei der Krystallisation nach demjenigen Grundstoff richten müsse, der in einer Substanz in der größten Menge vorhanden ist, oder nach demjenigen, der sie mit seinem Gepräge stempelt,“ Tom IV. p. 233. Mich dünkt, er hätte sich erst über diesen Hauptpunkt entscheiden müssen, ehe er auf die Meinung, daß die Gestalt der integrirenden

Alle diese Arten weichen in ihrem äußern Ansehen eben so sehr von einander ab, als in ihren Mischungsverhältnissen, und doch ist nach Haüy die Structur ihrer Krystalle gleich. Die Kerngestalt (forme primitive) ist das Rhomboidal-Dodekaëder; das integrirende Molekül ist ein Teträëder mit dreiseitigen, gleichschenkligen, gleichen und ähnlichen Flächen; und das subtrahirte Molekül ein stumpfes Rhomboëder mit Winkeln von un-
veränderlicher Größe. F.

*) Klaproth hat indessen diese Analyse durch eine später bekannt gemachte zurückgenommen. M. s. Gehlen's neues allg. Journ. der Chem. B. 2. S. 356. Die erste Analyse des bei Hall in Tyrol gefundenen Fossils, war nur angestellt, um zu beweisen, daß das neue Fossil kein salzsaurer Kalk, wie der Abbé Voda vermuthete, sondern ein Gemenge aus Gyps und Rochsalz sey. F.

Theile der Typus der mineralischen Arten sey, ein mineralisches System bauete.

Die Betrachtung der Krystallformen führt nicht bloß die Unbequemlichkeit mit sich, Substanzen, die nach ihrer Zusammensetzung von einander abweichen, mit einander zu vereinigen, sondern auch die noch wichtigere, Substanzen, deren völlige Identität die Zerlegung beweiset, in verschiedene Arten zu trennen. So zeigte Klaproth's und Vauquelin's Zerlegung des Arragonits, daß er ein kohlen-saurer Kalk sei, Thénard wiederholte diese Zerlegung, er wandte alle der Chemie nur zu Geboth stehende Mittel an, um die übrigen etwa darin befindlichen Substanzen aussändig zu machen, und er hat dargethan, daß der Arragonit nicht nur ein kohlen-saurer Kalk ist, sondern daß sich die Säure und die Grundlage desselben in eben dem Verhältnisse befinden, wie in demjenigen, der unter dem Namen des isländischen Spaths bekannt ist.

„Wenn dies das letzte Wort der Chemie wäre,“ sagt Haüy, „so müßte man daraus schließen, daß der Unterschied von etwa $11\frac{1}{2}^{\circ}$, der zwischen den ursprünglichen Winkeln beider Substanzen Statt findet, und eine beträchtliche Ungleichheit zwischen den Formen der integrirenden Bestandtheile anzeigt, eine Wirkung ohne Ursache wäre, wogegen sich die gesunde Vernunft sträubt, vielmehr ist anzunehmen, daß neue Untersuchungen hier die Uebereinstimmung wieder herstellen werden, die bis jetzt unveränderlich zwischen den Resultaten der chemischen Zerlegung und der Geometrie der Krystalle geherrscht hat.“
Tom. III. p. 347.

Haüy bleibt dabei, irgend eine fremde Materie in diesem Mineral zu vermuthen, welches von einer so einfachen und so leicht zu erforschenden Zusammensetzung, und welches durch die geschicktesten Chemiker behandelt ist: allein was ist weiter daraus zu schließen, als daß ein sehr kleiner Umstand bei manchen Gelegenheiten eine Veränderung der Form hervorbringen kann, wie man auch an dem nächstfolgenden Beispiele sieht, da sich

hingegen einerlei Gestalt mit sehr beträchtlichen Ungleichheiten in der Zusammensetzung verträgt?

Bauquelin hat durch Versuche, welche, und das ist genug gesagt, ihm überzeugend geschienen haben, bewiesen, daß der Anatase und der Disanit einerlei Substanz, und beide Mineralien Titan = Oxyde wären. „Es bliebe nun noch zu untersuchen,“ sagt er, „ob die Gestalten dieser beiden Mineralien auf einerlei ursprünglichen Typus gebracht werden können; aber nach den Bemerkungen des Bürgers Haüy sind diese Formen nicht vereinbar *).“

Der wasserfreie schwefelsaure Kalk **) erleidet eine mechanische Theilung, die mit gleicher Leichtigkeit nach allen Richtungen geht, und auf integrirende Moleküle von einer kubischen, oder doch fast kubischen Form führt. Tom. IV. p. 349. Hieraus folgt, „daß man durch Vergleichung dieser Substanz mit dem gemeinen schwefelsauren Kalk, ehe noch ihre chemische Zerlegung bekannt gewesen wäre, schon zum voraus hätte den Ausspruch thun können, daß sie zwei verschiedene Arten ausmachen.“

Die chemische Zerlegung, auf welche sich Haüy hier beruft, zeigt in beiden Substanzen bloß eine Verschiedenheit des Krystallisationswassers, woran es dem wasserfreien schwefelsauren Kalk mangelt; und doch äußert das Krystallisationswasser, in Verhältniß gegen die Schwefelsäure und den Kalk nur eine sehr schwache Einwirkung, so daß es leicht der Einwirkung des Wärmestoffs weicht, und die beiden andern Grundstoffe verläßt. Man kann in diesem Wasser, wenn man die Betrachtung der chemischen Eigenschaften nicht ganz vernachlässigen will, unmöglich einen so großen Unterschied finden, daß man berechtigt wäre, den Abstand zwischen beiden Substanzen für größer, als den zwischen dem kohlensauren Kalk und dem eisenhaltigen kohlengesäuerten Kalk, und

*) Journal de Mines Nro. 65.

**) Man vergleiche die Anmerkung zu S. 63 dieser Uebersetzung.

demjenigen für gleich zu achten, den man zwischen kohlensäuretem und schwefelgesäuertem Kalk annimmt.

Man sieht aus einer Beobachtung Lomihens, wie groß der Einfluß des Wassers auf die Zufälle der Krystallisation ist, ob es gleich nur eine sehr geringe chemische Einwirkung äußert, und folglich sehr wenig zu den charakteristischen Eigenschaften einer Substanz beiträgt.

Lomih erhielt, indem er eine Auflösung von salzsaurem Natron einer großen Kälte aussetzte, Krystalle von sechsseitiger Gestalt, die zwei Zoll im Durchmesser und eine Linie in der Dicke hatten, sich bei der Temperatur von einigen Graden über dem Gefrierpunkte in eine tropfbare Flüssigkeit auflöseten, und bei einer sehr kalten Temperatur in ein sehr feines und sehr weißes Pulver zerfielen *).

Ich habe (Anmerkung I.) von den Verschiedenheiten der Krystallisation geredet, die Davy nach der ungleichen Temperatur, die er anwandte, im salpetersauren Ammonium beobachtet hat.

Da sich Haüy genöthigt glaubte, die von der Form des integrierenden Moleküls herrührende Anzeige der Art einzuschränken, ob er gleich darin den Typus derselben erblickt, weil einige dieser Formen in Substanzen von ungleicher Natur als gleich angetroffen werden, wenn sie eine sehr ausgezeichnete Regelmäßigkeit besitzen, so läßt er, (Th. I. S. 59. des Originals, S. 227. der deutschen Uebersetzung), die Chemie hinzutreten, und entschließt sich, in der Mineralogie die Art (species) als einen Inbegriff von Körpern zu erklären, deren integrierende Moleküls einander ähnlich, und aus denselben Grundstoffen, in demselben Verhältniß mit ein-

*) Ann. de Chimie Tom XXII. p. 27. — Von Crells Chemische Annalen 1793. B. I. S. 314. Lomih beschreibt seine Krystalle als große, vollkommen durchsichtige, gleichseitige, sechsseitige Tafeln, mit vier keilförmig zugespitzten, und zwei gegenüberstehenden platten Rändern. Sie hielten 0,48 Wasser. J.

ander verbunden, zusammengeſetzt ſind; allein man ſieht aus den von mir angeführten Stellen, daß er oft dieſen Grundſatz vorbeigegangen iſt, obgleich nicht von Subſtanzen, die einen ausgezeichneten Charakter von Regelmäßigkeit beſaßen, die Rede war, und in der That, wie hätte er ſich daran binden können, da die chemiſche Zerlegung und die Form der integrirenden Moleküle ſo oft entgegengeſetzte Anzeigen geben? Er hätte alſo zwischen der Zerlegung und zwischen der Form des integrirenden Moleküls wählen müſſen.

Obgleich die Zerlegung, wie Haüy ſelbſt angenommen hat, das einzige zweckmäßige Mittel iſt, um die Zuſammeneſetzung der Mineralien kennen zu lernen; ſo gelangt man dennoch, ich wiederhole es, vermittelt ihrer nicht dahin, ſie in unveränderliche und in ihrer Zuſammeneſetzung gleichförmige Arten abzutheilen, weil dieſe Zuſammeneſetzung verſchieden ſeyn kann, ob uns gleich die als charakteriſtiſch anzusehenden Eigenſchaften zu keiner Trennung berechtigen, und man muß ſich bei der Klaſſifikation nicht auf ſie allein beſchränken, theils weil ſie dieſelbe in zu enge Gränzen einſchließen würde, theils weil ſie noch nicht den Grad von Vollkommenheit erreicht hat, um allen Anſprüchen der Mineralogie zu genügen; allein die bei der Zerlegung noch übrig bleibende Ungewißheit iſt weit geringer, als diejenige, welche die Form des integrirenden Moleküls mit ſich führt, wenn man nothwendig zwischen einem von beiden excluſiv wählen müßte, ohne die Widerſprüche zwischen den beiderſeitigen Reſultaten zu achten. Woher kommt denn dieſe Unſicherheit, die von den mineralogiſchen Methoden unzertrennlich ſcheint? Rührt ſie von der Unvollkommenheit der Wiſſenſchaft, oder von der Natur der Gegenſtände her, womit ſie ſich beſchäftigt? Ohne Zweifel kann die Mineralogie nicht über die Fortſchritte der Zerlegung hinaus; aber es ſcheint mir, als wenn die Art (*species*) in der Mineralogie, ſo wie Haüy und Dolomieu den Begriff davon verſteht, nur in einer ſo geringen Anzahl von Subſtanzen zur Wirklichkeit gelangen könnte, daß es unmöglich iſt, auf einen ſolchen Grund die Abtheilung der Mineralien zu bauen, und daß

man eben durch eine solche willkürliche Erklärung zu übertriebenen und mit der Beobachtung unverträglichen Grundsätzen verleitet worden ist. Delametherie scheint mir sehr richtige Bemerkungen über die Unzulänglichkeit der Formen zur Erkenntniß der Arten, über die Eigenschaften, die zur Unterscheidung derselben dienen müssen, und über die Abstufungen, wodurch die eine in die andere übergeht, gemacht zu haben.

Haüy ist durch seine herrschende Vorstellungsart verleitet worden, Unterarten (Varietäten) bei den Mineralien nach den Zufälligkeiten aufzustellen, die er bei den abgeleiteten (secondaires) Formen der Krystallisation beobachtet hat; so beschreibt und benennt er sieben und vierzig Arten von kohlengefäuertem Kalk: den ursprünglichen, den gleichachsigen, den winkelvertauschten, den winkelübertragenen, den kontrastirenden, den gemischten, den basisirten, den nachahmlichen, den birrhomboidalischen, u. s. f. Tom. II. p. 132. *) Neben diesen Unterarten findet man den kohlengefäurten eisenhaltigen Kalk, der sich in ursprünglichen, gleichachsigen, winkelvertauschten, kontrastirenden, basisirten, dihexaëdrischen theilt. Dieser kohlengefäuerte eisenhaltige Kalk enthält zuweilen nur den dritten Theil seines Gewichts an kohlensaurem Kalk, das übrige ist Eisenoryd mit mehr oder weniger Braunsteinoryd. Hier ist also ein Mineral, welches vermöge der Zerlegung einen beträchtlichen und sogar überwiegenden Theil von einer vermöge ihrer Eigenschaften sehr thätigen Substanz, von einem Metalle enthält, dessen Kenntniß wegen seiner Nützlichkeit in den Kün-

*) Die Erklärung dieser und der folgenden Namen für secundäre Formen findet man in Haüy's Mineralogie B. I. S. 254 u. f. der deutschen Uebersetzung; im Original S. 184 B. 2. — Die vorletzte der hier genannten Varietäten heißt bei Haüy selbst (II. 140) imitable; in der deutschen Uebersetzung (II. 154) heißt sie imitative (imitirend); und bei Berthollet heißt sie im Original, inimitable.

ßen sehr wichtig ist, und dessen Natur nach dieser Methode um nichts stärker bezeichnet wird, als die kleinste Abweichung der abgeleiteten Krystallisation.

Der Mißbrauch der Methode zeigt sich noch auffallender bei solchen Substanzen, die bei einer einfachen und unveränderlichen Zusammensetzung, und bei einer durch einen sehr leichten und fast immer unvermeidlichen chemischen Versuch sich offenbarenden Kenntlichkeit doch einige Abweichungen in ihrer Krystallisation leiden. Ich will die schwefelsaure Kalkerde, oder die schwefelgesäuerte Kalkerde zum Beispiel nehmen: dieses Salz findet sich, ob es gleich eine unveränderliche Zusammensetzung hat, in doppeltwechselndgleichflächiges, pyramidirtes, triunitäres, trihexaëdrisches, äquivalentes und quersflächiges abgetheilt, und wie sehr könnte man nicht diese Abtheilungen und Benennungen vermehren, wenn man die Krystallisation dieses Salzes durch alle Umstände, welche auf sie Einfluß haben, abzuändern Belieben trüge!

Indem man diese Schattirungen der Gestalten beschreibt, die freilich für die Untersuchung der Krystallisationsgesche sehr merkwürdig, aber für die Kenntniß des Gegenstandes ohne Nutzen sind, schließt man aus dem mineralogischen System gestaltlose Mineralien aus, die in ihrer Zusammensetzung und in ihren Eigenschaften manche regelmäßige Krystalle an Unveränderlichkeit übertreffen. Daubuisson führt bei dieser Gelegenheit Werners Klingstein an, „der in Amerika Gebirgsmassen und „Erhöhungen bildet, die denen in Böhmen, Schlessen, Schottland, in Belat u. f. f. angetroffenen ähnlich sind. Allenthalben „war es derselbe Stein, auf einerlei Art gelagert, allenthalben „kam er unter ähnlicher Form, und mit einerlei Kennzeichen „vor; das ist also genug, er muß einen eigenen Namen haben, „der ihn von andern Steinen unterscheidet. . . . Die Krystalle, „hat man gesagt, sind die Blumen der Mineralien, aber die größten Waldungen müssen doch auch für etwas gerechnet werden.“

Ich bleibe nur bei diesen Bemerkungen stehen, weil sie mir hinreichend zu beweisen scheinen, daß die von der Gestalt der

Substanzen hergenommenen Merkmale nicht hinlänglich sichere und unveränderliche Anzeigen sind, um uns allein bei der Kenntniß der Natur der Mineralien und bei ihrer Classification zu leiten.

Die Wahl dieser Merkmale erzeugte nothwendig eine große Anzahl von unnützen Abtheilungen und die Einführung neuer Benennungen, die ohne alle Beziehung auf die wesentlichen Eigenschaften sind, nicht nur bei den Unterarten, sondern selbst bei den Arten, z. B. Mesotyp, Harmotom, Grammatit.

So würde sich also die Mineralogie, im Gegensatz gegen andere Wissenschaften, die beim Fortschreiten ihre Methoden vervollkommen und vereinfachen, mit dornigten Schwierigkeiten umgeben, wodurch man über die Eigenschaften der Mineralien keine Aufklärung erhält. Was hat man von den Eigenschaften des kohlensauren Kalks gelernt, wenn man das mühsame Studium der geometrischen Formen von den sieben und vierzig bekannten Abänderungen in den Krystallen dieser Substanz vollendet hat? und ungeachtet dieser Arbeit wird man noch gar nicht weit gekommen zu seyn glauben dürfen, weil die Anzahl der möglichen Krystalle weit größer ist, und weil die Beobachtung in der Folge uns noch neue kennen lehren wird. In der That haben wir durch diese mühevollen Untersuchungen erst nur eine für die Mineralogie wichtige Anzeige gewonnen, nämlich die Einerleiheit in der Zusammensetzung des Smaragdes und des Berylls, die durch B a u q u e l i n völlig ausgemacht ist, und mit der Entdeckung einer neuen Erde zusammenhängt.

Noch hat diese Methode die Unbequemlichkeit, daß sie sich unmittelbar nur auf Substanzen mit einer regelmäßigen Krystallisation anwenden läßt, und für die übrigen, wenn sie sich nicht ununterbrochen an jene anschließen, bleiben nach H a ü y (Band I. S. 223. der Uebersetzung: S. 159. des Originals) nur minder sichere Kennzeichen zu ihrer Bestimmung übrig, als dasjenige, was man von der Structur hernimmt. Man muß gestehen, daß die Chemie in sehr enge Gränzen eingeschlossen seyn würde, wenn sie sich bloß auf die Verhältnisse der Structur verlassen sollte,

um über die Natur der von ihr untersuchten Substanzen zu entscheiden, und doch ist in dieser Rücksicht der Zweck der Chemie und der Mineralogie einerlei.

Z u s a t z d e s H e r a u s g e b e r s.

Je mehr man über die Erfordernisse einer wissenschaftlichen Classification in der Mineralogie nachdenkt, um desto mehr muß man sich überzeugen, daß in diesem Theil der Naturgeschichte selbst derjenige Grad von Vollkommenheit nicht erreichbar ist, den man in der Botanik und Zoologie erreicht hat. Der Grund liegt darin, weil es in der Mineralogie keinen festen Begriff einer species giebt, noch geben kann: die species machen aber den Grund zu dem ganzen Gebäude des Systems aus; ist dieser unsicher, so schwankt das ganze Gebäude. Bei den organischen Körpern hat die Natur selbst die species gemacht, durch das einfache Gesetz der Fortpflanzung, durch die äußere Aehnlichkeit der gleichartigen Individuen, und durch die zwar große, aber doch endliche Anzahl der Zusammenstellungen, die sich von gleichartigen Individuen machen lassen. Im Mineralreich hat sie nicht für gut gefunden, nach unsern Denkformen zu arbeiten, so daß der reine Begriff einer species hier mit Genauigkeit angewendet werden könnte. In der anorganischen Natur giebt es keine Fortpflanzung, und überhaupt keine gleichförmige Entstehung des gleichartigen; auch ist gar kein nothwendiger Zusammenhang zwischen Gleichartigkeit des Innern, und Aehnlichkeit des Außern vorhanden; endlich ist die Anzahl der Zusammenstellungen, die wir von gleichartigen Dingen machen könnten, unbegrenzt, oder unbestimmbar groß, wir mögen die Gleichartigkeit nach einem oder mehreren äußeren oder inneren Merkmalen bestimmen, weil die Natur mit jedem Tage neue von allen vorhandenen verschiedene Individuen erzeugen kann, und wirklich erzeugt. Wenn es also 1. keine gleichförmige Entstehung im Mineralreich giebt, wenn die gleichartigen Individuen auf sehr verschiedene, und die ungleichartigen,

auf sehr ähnliche Art entstehen können, wenn 2. die Verschiedenheit in der äußern Gestalt und Structur ins Unendliche geht, wenn 3. auch die Gleichartigkeit des Innern d. i. der chemischen Mischung ins Unendliche geht; so bleibt überall kein Begriff übrig, nach welchem wir in diesem Naturreich eine endliche Anzahl scharfbegrenzter Zusammenstellungen vom gleichartigen Individuen, d. h. species machen könnten. Sollte indessen die fortgesetzte Beobachtung lehren, was nach Häuy's Entdeckungen in der That nicht unwahrscheinlich ist, daß krySTALLISIRTE und unkrySTALLISIRTE Massen, von gleichartiger Mischung, auch aus gleichgestalteten Molekülen bestünden, so dürfte dies in der That der einzige feste Grund seyn, auf welchen sich eine scharfbegrenzte Eintheilung der Mineralien errichten ließe: aber species würden wir dennoch dadurch nicht erhalten, sondern eine höhere Abtheilung, weil es nur so wenig Gestalten der Moleküle giebt, und weil sich eben deswegen dieselbe Gestalt bei sehr ungleichartigen Mischungen findet, so daß doch allem Anschein nach, eine strenge Eintheilung nach diesem Princip sehr wenig natürlich ausfallen würde.

Ob es wohlgethan sey, daß der scharfsinnige und verdienstvolle Häuy schon jetzt auf dieses Princip ein System zu erbauen versucht hat, dieß läßt sich bezweifeln. Auf die unkrySTALLISIRTE Massen, die doch ohne allen Vergleich den größten und wichtigsten Theil der Mineralien ausmachen, läßt sich vor der Hand dieses Princip gar nicht anwenden, und was die Anwendung auf krySTALLISIRTE Massen betrifft, so verdienen Berthollet's Bemerkungen, die aus einer so tiefen Kenntniß der Chemie geschöpft sind, große Aufmerksamkeit. Auf jeden Fall aber würde es voreilig seyn, zwischen der verschiedenen Ansicht zweier durch Scharfsinn und Gründlichkeit gleich ausgezeichneten Männer entscheiden zu wollen, ehe von beiden Seiten Gründe und Gegengründe vollständig vorgelegt, und erwogen sind. Bis jetzt hat Häuy, meines Wissens, bloß in der Vorrede zu dem zweiten Theil der deutschen Ausgabe seiner Mineralogie einige Gegenbemerkungen bekannt gemacht.

Dem sey indessen, wie ihm wolle, so verdient unstreitig, die Spur, welche Haüy entdeckt hat, in vielfacher Rücksicht, eifrig verfolgt zu werden. Schon jezt hat sie interessante Entdeckungen veranlaßt, und wird uns sicher noch zu höchst schätzbaren physicalischen Entdeckungen über das innere Gefüge fester Körper überhaupt, und besonders über den Unterschied organischer und unorganischer Körper in dieser Rücksicht führen. Und sollte sie uns auch in der Mineralogie mit der Zeit, nicht species, sondern Classen geben, so hätten wir doch wenigstens Einen festen Punkt für die Classification gewonnen. Der Gedanke, daß die Gestalt der Moleküle, wosern sie auch bei unkrystallisirten Massen beständig seyn sollte, doch nur durch die stärksten Vergrößerungsgläser wahrnehmbar seyn möchte, dürfte von dem Versuch nicht abschrecken: denn man muß sehr wohl unterscheiden zwischen dem Begriff, welcher der Classification zum Leitfaden dient, und zwischen den Merkmalen, an welchen das Individuen erkannt wird: jener muß einfach, aber er kann versteckt seyn; diese können vielfach, aber sie müssen sichtbar seyn. Auch in der organischen Natur, kann man die Anlage zur Fortpflanzungsfähigkeit (als den einfachen und wesentlichen Character der species), dem Individuum nicht ansehen: will man aber seine Stelle im System methodisch bestimmen, so muß man nach der Reihe die äußern sichtbaren Merkmale der Classe, der Ordnung, des genus, und der species auffuchen. Diese Merkmale aber können von allen Theilen und Eigenschaften des Individuums hergenommen seyn, und es ist gar nicht nöthig, daß sie in dem System auf eine so einfache und gleichförmige Art zusammenhängen, als die Begriffe, worauf die Classification beruht. Dieß zeigt die Botanik sehr deutlich. Die Merkmale der Classe nimmt sie in den ersten elf Classen von der Anzahl der Staubgefäße her, in den folgenden Classen sind es andere Verhältnisse der Staubgefäße, worauf sie sieht: die Merkmale der Ordnung sind in den dreizehn ersten Classen die Anzahl der Griffel, in den folgenden Classen, sind es nicht mehr die Griffel, wonach sie die Ordnung bestimmt: die generischen Merk-

male entlehnt sie bald von Kelch und Krone, bald von der Gestalt und Lage der Frucht, bald von dem Fruchtboden, und dieses in einer und derselben Classe öfters auf eine ungleichförmige Art: und die specifischen Merkmale endlich nimmt sie von jedem Theil der Pflanze her, der zur Unterscheidung am schicklichsten scheint.

In diesen Bemerkungen liegt, dünkt mich, die ganze Theorie, einer nicht idealen, sondern in der Natur wirklich ausführbaren Classification. Sind diese Ideen richtig, so ist klar, daß das Princip der Eintheilung etwas sehr verstecktes seyn darf: es soll nicht zur Wiedererkennung, sondern nur dazu dienen, Ordnung im System zu machen, und jedem Ding sein richtiges Fach anzuweisen, wozu eine einmalige genaue Untersuchung jenes wesentlichen Characters hinreicht; zur Wiedererkennung kann man die Merkmale fast mit uneingeschränkter Freiheit von jeder wahrnehmbaren Eigenschaft des Dinges wählen, und sie können in jeder Klasse, in jeder Ordnung, in jedem genus, in jeder species, nach andern Rücksichten angenommen werden.

F.

F u n f z e h n t e A n m e r k u n g. a.

(zu S. 214.) *)

Einfache Regeln aufzustellen, vermittelt deren die Chemiker im Stande wären, die Resultate ihrer Untersuchungen auf eine

*) Diese Anmerkung Berthollet's bezieht sich zwar unmittelbar nur auf die französische Nomenclatur; ich habe aber dennoch geglaubt, sie nicht weglassen zu dürfen; theils weil die französische Nomenclatur so wichtig geworden ist, daß sie keinem Chemiker unbekannt seyn darf; theils, weil die deutsche Nomenclatur doch hauptsächlich nach der französischen geformt ist; theils endlich, weil Berthollet mehrere sehr richtige Anmerkungen macht, die auf die Nomenclatur in jeder Sprache anwendbar sind.

F.

eine gleichförmige Art mit Worten zu bezeichnen; durch diese Worte die Aehnlichkeit der Zusammensetzung verschiedener Substanzen bemerklich zu machen; die Aufmerksamkeit des Geistes auf die Bestandtheile zu richten, aus deren wechselseitigen Einwirkungen eine Verbindung entsteht; klar und kurz die Erzeugnisse einer verwickelten Operation zu bezeichnen: dieß waren die Vortheile, welche die Urheber der chemischen Nomenclatur beabsichtigten, und der daraus entsprungene Nutzen scheint ihren Gebrauch unerschütterlich befestigt zu haben, sowohl bei dem mündlichen als schriftlichen Vortrag; wo sich eine so große Menge neuer Gegenstände darbot, die man dem Gedächtniß einprägen, oder einer fernern Untersuchung unterwerfen mußte: aber ihr erster Versuch mußte nothwendig mangelhaft bleiben, und sie waren weit davon entfernt, sich dieses zu verheelen.

Die Zusammensetzungen der Worte, um Verbindungen auszudrücken, und die Endigungen derselben, um die Aehnlichkeit der Verbindungen anzudeuten, dieß waren die Mittel, deren man sich zur Erreichung des vorgesezten Zwecks bedienen mußte; und dieß ist diejenige Seite der Nomenclatur, bei welcher allgemeine Uebereinstimmung der Chemiker von Wichtigkeit ist.

Was die Benennungen einfacher Stoffe, oder unbestimmter Verbindungen betrifft, so glaube ich, daß man denen für sich nichts sagenden Wörtern nicht nur nicht ausweichen mußte, sondern daß diese hierzu gerade die passendsten waren, vorausgesetzt, daß sie sich nur sonst in die Geseze der Nomenclatur fügten.

Den Gebrauch solcher eigenthümlichen Benennungen muß man durch die Bekanntschaft mit dem Object selbst, welches sie bezeichnen sollen, erlernen; sie knüpfen sich an die durchaus nothwendige Kenntniß dieser Objecte an, und dienen uns, dieselbe wieder ins Gedächtniß zurück zu rufen. Die Wörter *chaux* (Kalk), *fer* (Eisen), *magnésie* (Talk), machen nicht die geringste Schwierigkeit. Dergleichen Worte werden nur fehlerhaft, wenn man von ihrer ursprünglichen bestimmten Bedeutung abweicht, und sie auf eine andere Substanz überträgt, von der sie einen falschen Begriff veranlassen können. So könnte das Wort *chaux*

(Kalk), von oxide de fer (Eisenoryd) gebraucht, Irrungen über die Eigenschaften dieses Stoffs veranlassen, und Widersprüche in die Sprache bringen.

Man war daher in der Nothwendigkeit, einige Benennungen, welche auf unrichtig bestimmten Eigenschaften beruhten, abzuändern, und andere, für Stoffe, die vormalig wenig bekannt waren, neu zu wählen: man wählte dabei unter ihren Eigenschaften diejenigen, welche am meisten dazu geeignet schienen, dem Ding seinen Namen zu geben; aber eben diese Wörter sind es, die, so klein ihre Anzahl ist, doch die meisten Erörterungen veranlaßt, und den meisten Widerspruch gefunden haben. Diese Wörter sind es, welche der Gegenstand der faden Wikeleien waren, womit die wissenschaftliche Nomenclatur bei ihrer Geburt in dem Journal de Physique begrüßt wurde. Findet man eine nicht wohl begründete Etymologie, so will man die Benennung von einer andern als der gewählten Eigenschaft hernehmen: ist man geneigt, das Wort stehen zu lassen, so soll seine Bedeutung auch in allen damit gemachten Zusammensetzungen geltend gemacht werden, und so wirft man alles durch einander: bemerkt man daß eine Etymologie auf einer etwas unbestimmten Eigenschaft beruht, wäre das Wort auch aus einer fremden Sprache entlehnt, so verwirft man es: weil z. B. das Wort Tunstein (Tungstein), im Schwedischen einen schweren Stein bedeutet, so schlägt man vor, statt desselben Schéelin zu sagen, obgleich jenes Wort seit langer Zeit zur Bezeichnung einer besondern Substanz Bürgerrecht erhalten hat.

Chenevix, welcher ein sehr philosophisches Werk über die Grundsätze der Nomenclatur herausgegeben hat *), dessen lehrreichen Inhalt ich eifrig zu benutzen suche, scheint mir doch zu ängstlich bei Zusammensetzungen auf die strenge Etymologie Rücksicht zu nehmen, ob er gleich selbst einige Benennungen vorzieht, deren Etymologie nicht streng ist.

*) Remarks upon chemical nomenclature. 1802.

Das allgemeine Interesse der Chemiker scheint es zu fodern, daß man mit solchen Benennungen, die von bekannten Eigenschaften hergenommen sind, eben so verfähre, als mit solchen, die dies nicht sind, und wenn man bei einer neuen Benennung, welche durch eine Entdeckung unentbehrlich geworden ist, zu der Etymologie seine Zuflucht nimmt, so muß man, glaube ich, dieselbe, sobald das Wort aufgenommen ist, ganz vergessen, und in den Zusammensetzungen gleichsam nur einen mechanischen Gebrauch von dem Worte machen: der Chemiker, welcher eine Benennung einführt, muß mehr auf Wohlklang und Schicklichkeit in der Nomenclatur, als auf Bezeichnung der Eigenschaften Rücksicht nehmen.

Lehrt nicht in der That die Erfahrung, daß Benennungen, die auf einer unrichtigen Ableitung beruhen, dennoch im Gebrauch ihren Zweck vollkommen erfüllen. Denkt nicht jedermann bei dem Namen Eudiometer an ein Instrument, oder Verfahren, wodurch man das Verhältniß des Sauerstoffs in der atmosphärischen Luft, oder in einer andern Gasart bestimmt; ob man gleich sehr wohl weiß, daß es nicht die Heilsamkeit der Luft, wovon sein Name hergenommen ist, anzeigen kann? Verursachen wohl die Wörter, braun, weiß, schwarz, eine Dunkelheit in den davon abgeleiteten Benennungen?

Daß die Urheber der neuen Nomenclatur bei der Benennung des *acide nitrique* (Salpetersäure), von der Regel abgewichen sind, nach welcher sie das *Acide sulfurique* (Schwefelsäure), und das *Acide phosphorique* (Phosphorsäure), benennt haben, würde sich vielleicht durch die besondern Eigenschaften, welche die Salpetersäure in ihren Verbindungen zeigt, rechtfertigen lassen: dem sey indessen, wie ihm wolle, so glaube ich, daß man die Benennung *Azote* (Stickstoff), ohne an die Gründe, welche die Wahl dieses Worts bestimmten, zu denken, beibehalten müsse, weil sie allgemein angenommen (und verständlich) ist, und weil sie sich bei Zusammensetzungen gut an die Gesetze der Nomenclatur anschließt.

Wollte man statt *Azote* (Stickstoff), das von Chaptal vor-

geschlagene Nitrogène (Salpeterstoff, salpetererzeugender Stoff) brauchen, um es mit Acide nitrique (Salpetersäure) in Uebereinstimmung zu bringen, so würde man dem Worte eine Analogie mit den Benennungen jener Stoffe geben, die man als Wasser- und Säuren = erzeugend angesehen hat: könnte dann nicht Jemand einwenden, daß dieser Stoff vielmehr das Radical des Ammonii als der Salpetersäure sey, oder könnte man es nicht fehlerhaft finden, daß ein so wichtiges Alkali, als das Ammonium, sich ohne Radical behelfen soll; oder daß dasselbe aus Salpeterstoff und Wasserstoff zusammengesetzt seyn soll, also aus zwei Stoffen, deren Namen sich auf zusammengesetzte Körper beziehen, die so weit von dem Ammonium abliegen *)?

Bei der Bezeichnung von Verbindungen lasse ich einen bloß mechanischen Gebrauch der Etymologie zu. So brauche ich Hydro statt Hydrogène, Oxi statt Oxygène; und Chenevix wird nach dieser Erklärung sehen, daß ich durch die Benennung Hydrogène oxi - carburé (oxydirter Kohlen-Wasserstoff) nichts weiter andeute, als eine Substanz, die aus Hydrogène (Wasserstoff), Oxygène (Sauerstoff), und Carbone (Kohlenstoff), zusammengesetzt ist, und daß es gar nicht meine Absicht gewesen sey, den Begriff einer Säure damit zu verbinden. Wenn ich vorschlage, durch Hydro - sulfuré die Verbindung von Hydrogène sulfuré (Schwefel = Wasserstoff), und einer Basis zu bezeichnen, so verliere ich die eigentliche Bedeutung des Worts Hydro aus den Augen, und sehe darin nichts als eine Abkürzung von Hydro-

*) Man setze noch die Unschicklichkeit hinzu, die darin liegt, daß man die Benennung eines Grundstoffs hernimmt, von dem Namen eines der vielen einzelnen Körper, wovon er bloß ein entfernter Bestandtheil ist. Mit eben dem Recht könnte man statt Schwefel, Glaubersalzstoff, oder statt Phosphor, Harnsalzstoff sagen, und wider die Benennung Phosphor, ließe sich der nämliche Grund anführen, den man gegen das Wort Stickstoff braucht; daß nämlich der Phosphor nicht der einzige Lichtträger, so wie das Azote nicht die einzige erstickende Gasart ist.

gene; eben so verfabre ich bei den Benennungen anderer Verbindungen von Schwefel und Wasserstoff. Ich gebe zu, daß diese Benennungen eine gewisse Undeutlichkeit haben; aber es ist schwer, dieses zu vermeiden, weil die Charaktere der Verbindungen selbst diese Undeutlichkeit an sich tragen; doch entgeht man durch diese Benennungen Umschreibungen, die nicht viel deutlicher seyn würden, und sie bezeichnen wenigstens das Wesentliche, was sie bezeichnen sollen, den Zustand der Verbindung.

Ich billige übrigens Che nevi's Bemerkungen über den Bau einiger zusammengesetzten Wörter, in welchen man sich von den zur Bezeichnung ähnlicher Verbindungen angenommenen Regeln entfernt hat. Ich bezeichne mit ihm die Verbindung von Wasserstoff und Kohle, durch Hydrogène carburé (Kohlen-Wasserstoff), welches mit Hydrogène sulfuré (Schwefel-Wasserstoff) ganz analog ist, so wie ich mir schon eine ähnliche Verbesserung in dem Wort Hydrogène phosphoré (Phosphor-Wasserstoff) erlaubt habe *).

Er macht einige Bemerkungen, die mir sehr richtig scheinen, über den Zustand einer vegetabilischen Substanz, die in den Zustand einer Säure übergeht, ohne daß man sie deswegen als das Radical dieser Säure, in dem Sinn ansehen kann, wie man Phosphor und Schwefel als das Radical der von ihnen benannten Säuren betrachtet. Man sollte also ihre Benennungen alle mit einer gleichförmigen Endigung bilden; die am meisten umfassende und allgemein angenommene ist die Endigung auf ique, besonders seit dem es erwiesen ist, daß das Acide aceteux (Essichte Säure), von dem Acide acetique (Essigsäure), nicht verschieden ist, weswegen ich mich auch der ersten Benennung in diesem Werke gänzlich enthalten habe; doch möchte ich keine Schwierigkeit machen, die Benennung Acide tartareux (Weinsteinsäure) **

*) Annales de Chimie, Tom. XXV.

**) Weinsteinichte Säure zu sagen, ist glücklicher Weise noch keinem deutschen Chemiker eingefallen. S.

beizubehalten, weil sie sich in der französischen Sprache gut in die Zusammensetzungen fügt, und allgemein angenommen ist.

Mit einem Worte: ich lege weniger Gewicht auf eine strenge Beobachtung der für die Nomenclatur angenommenen Regeln, die in der That nichts als Verbesserungsvorschläge sind, die sich von mehr als einer Seite betrachten lassen. Das Wesentliche besteht nach meiner Einsicht darin, die Wörter auf eine solche Art zu bilden, daß über die Bestandtheile einer Verbindung, und über ihre Analogie mit andern Verbindungen keine Zweideutigkeit bleibt.

Finden bei einer Verbindung keine unveränderlichen Mischungsverhältnisse statt, an welche die charakteristischen Eigenschaften der Verbindung gebunden wären, so muß auch die Benennung denselben Charakter der Unbestimmtheit tragen, den die Verbindung selbst, oder auch unsere noch nicht vollendete Kenntniß von derselben hat. So können wir bei den Dryden bloß die beiden Extreme unterscheiden; um die schwächste Drydation zu bezeichnen, kann man das von *Saüy* aufgenommene Wort *Oxidule* (*Drydulat* *), brauchen; aber man ist gezwungen, die Zwischenstufen durch die Farbe oder andere zufällige Merkmale zu bezeichnen.

Es ist der Tod der Nomenclatur und der Wissenschaft selbst, deren Werkzeug sie ist, für die Verbindungen und ihre Benennungen, speculative Normen, statt deren, wozu uns die Erfahrung berechtigt, aufzustellen. So beschenkt uns *Brugnatelli* vermittelt bloß idealisirter Unterscheidungen mit einem *Thermoxigène*, das er sehr undeutlich vom *Oxigène* unterscheidet, mit *Oxides*, mit *Thermoxides*, mit *Oxiques*, mit einem *Phlogogène*, etc. Er behauptet, daß diese Neuerungen an dem Ufer der Themse ihren Anfang genommen hätten: aber *Chenevix*, der sich be-

*) Das Adjectiv *oxidulatus* hat *Klaproth* schon seit mehreren Jahren, besonders in der *Pharmacopoea borussica*, *Berolini* 1799. gebraucht. S.

gnügt, einige dieser Benennungen zu bestreiten, belehret uns selbst im Namen der Chemiker seines Vaterlands, daß Brugnatelli von Che nevig Arbeiten schlecht unterrichtet ist. Solche Mißlänge in den Worten und Begriffen können bei so unterrichteten Gelehrten, als die große Anzahl der englischen Chemiker ist, die ihrem Vaterlande Ehre machen, unmöglich eine günstige Aufnahme erwarten.

Ich muß das Urtheil, welches ich über Brugnatelli's Nomenclatur fälle, durch einige Beispiele rechtfertigen. Das Verfahren, durch welches Phosphor in Phosphorsäure, vermittelt der Salpetersäure verwandelt wird, so wie die einfache Erklärung desselben, ist bekannt. Man höre, wie Brugnatelli diese Operation darstellt, die er durch Hinzufügung von Weingeist verwickelt gemacht hat.

In einer von ihm selbst mitgetheilten Note *) heißt es:
 „Brugnatelli hat ein leichtes und sicheres Mittel erfunden,
 „ein Oxiphosphorique zu erhalten, das höchst rein, und durch
 „die in der Kälte bewirkte Zersetzung des Thermoxigène's in dem
 „Oxiseptonique concentrirt ist.“

„Da er weiß, daß das Oxiseptonique, sobald es mit Alfo-
 „hol in Berührung kommt, augenblicklich eine partielle Zersetzung
 „leidet, und das Verhältniß seines Thermoxigène's gegen die
 „übrigen Bestandtheile dieses Oxique's ändert, so ergreift er die-
 „sen Augenblick, um dem Oxiseptonique Phosphor darzubieten.
 „Dieser brennbare, oxydirbare Stoff zersetzt dann das Thermo-
 „xigène des Oxiseptonique's, und verwandelt sich in Oxiphos-
 „phorique. Wenn man z. B. ein halbes Quentchen Phosphor
 „in ein Glas thut, worin etwa zwei Quentchen Alkohol ent-
 „halten sind; wenn man dann sogleich eine halbe Unze Oxisep-
 „tonique darauf gießt zc.“

Brugnatelli giebt den Verbindungen der Dryde mit Ammonium den Namen Ammoniure; aber diese Endigung auf ure darf nach den angenommenen Regeln, wie Che nevig sehr

*) Journal de van Mons.

richtig bemerkt, bloß bei den Verbindungen brennbarer Stoffe gebraucht werden; es sind aber keine Verbindungen der Metalle selbst, mit dem Ammonium, sondern nur ihrer Dryde, die nicht mehr brennbar heißen können, bekannt.

Aber Brugnatelli sündigt nicht bloß durch diese falsche Benennung in der Beschreibung, die er von dem Ammoniure des Quecksilbers und des Zinks gegeben hat *), sondern er nimmt auch das Ammoniure des Quecksilbers in einem Zustande an, in welchem es nicht existirt; und das Ammoniure des Zinks beschreibt er als neu, da es doch L a s s o n e schon vor langer Zeit bekannt gemacht hat. Man höre, wie er sein Ammoniure des Quecksilbers bereitet.

„Um dieses Ammoniure zu erhalten, löse man Quecksilber
 „im Oxique sulfurique auf, und dampfe die Auflösung bis zur
 „Trockniß ab, der Rückstand besteht aus einem Gemeng von
 „sulfate neutre, (gesättigtem schwefelsauren Quecksilber), von
 „sulfate acidule (gesäuertem schwefelsauren Quecksilber), und
 „von Quecksilber; das letztere sondert man vermittelst kalten
 „Wassers ab: die gesättigte Auflösung vermischt man mit der
 „Hälfte ihres Gewichts Wasser, und fällt sie dann durch flüssi-
 „ges Ammonium, es bildet sich hierdurch ein sehr reichlicher
 „weißer Niederschlag von Quecksilber = Dryd.“ Dieser Nieder-
 schlag ist es, der durch Ammonium aufgelöst das Quecksilber-
 Ammoniure bilden soll. Aber Fourcroy hat schon vor langer
 Zeit bewiesen **), daß dieser weiße oder graue Niederschlag kein
 Quecksilber = Dryd, sondern eine sehr veränderliche Verbindung
 dieses Dryds mit Schwefelsäure und Ammonium ist, und daß
 man durch Auflösung in Ammonium kein Ammoniure, sondern
 eine Verbindung erhält, die von der vorigen bloß durch das
 größere Verhältniß von Ammonium verschieden ist.

*) Journal de Chimie par Van Mons. Vendemiaire an. 10.

**) Mem. de l'acad, 1790. Ann. de Chimie. Tom. X.

Zusatz des Herausgebers.

Es sey mir erlaubt, noch einige Bemerkungen über die deutsche Nomenclatur hinzuzufügen. Sie ist unstreitig noch mangelhafter als die französische; aber man muß ohne die dringendste Noth keine Aenderungen in einer bestehenden Nomenclatur vornehmen, weil dadurch Verwirrung entsteht, und das Nebel, dem man abhelfen will, nur vergrößert wird. Nur ist es nützlich, die vorhandenen Mängel deutlich einzusehen, und richtige Grundsätze über die Erfordernisse einer guten Nomenclatur vor Augen zu behalten, um da, wo es unvermeidlich ist, neue Namen zu prägen, oder alte umzuprägen, auch wirklich ein gutes Gepräge zu liefern, das nicht nur dem wissenschaftlichen Zweck, sondern auch dem Genius der Sprache gemäß sey. Ich wünsche, daß der Leser meinen Versuch bloß aus diesem Gesichtspunct beurtheile.

Sehr richtig giebt Berthollet als die wesentlichsten Erfordernisse, die Benennung der Grundstoffe, und die Bezeichnung ihrer Zusammensetzung an.

Was das erste betrifft, so ist es sehr wahr, was er sagt, daß gerade die Wörter, welche etymologisch nichts sagen, die besten sind. Denn die Worte müssen die Natur unserer Vorstellungen nachahmen, und so wie die Vorstellungen von den Stoffen, die wir als Grundstoffe betrachten, einfach und ursprünglich sind, so sollten auch die Wörter, womit wir sie bezeichnen, einfache, und wo möglich sogar einsylbige Stammwörter seyn. Es war daher in der That schon ein Misgriff, den die Urheber der neuen Nomenclatur thaten, daß sie das Oxygen und Hydrogen nach zusammengesetzten Körpern benannten, von denen sie Bestandtheile sind, statt daß sie für diese damals ganz neuen Stoffe, auch neue und an sich bedeutungslose Stammwörter hätten bilden sollen, welches im Französischen noch leichter dürfte gewesen seyn, als im Deutschen: doch ist der Misgriff im Französischen erträglicher als im Deutschen, weil die Namen aus einer fremden Sprache entlehnt sind, und wir dafür achtdeutsche, aber noch fehlerhafter

gebildete Wörter substituirt haben. Ein- oder zweisylbige Stammwörter, wie Gold, Silber, Kalk, Talk etc., sind offenbar die zweckmäßigsten zur Bezeichnung von Grundstoffen, und bei Entdeckung neuer Stoffe dieser Art sollte man diese Analogie der Sprache nachahmen. Wenn die Natur privilegiert hat, neue Grundstoffe zu entdecken, dem kann und wird kein Mensch das Recht streitig machen, für sie auch neue Stammwörter zu erfinden. Ein solches ganz neu gebildetes Wort würde eine kurze Zeit auffallen, aber der Gebrauch würde ihm bald das volle Bürgerrecht in allen Sprachen geben.

Die deutsche Nomenclatur hat aber in der Benennung der Grundstoffe noch eine Menge von Unbehülfslichkeiten. Daß wir die Wörter Stoff, Erde, Metall an viele Wörter anhängen müssen, macht alle Zusammensetzungen schwierig und schleppend. Man lasse sie weg, wo es angeht, und in der That geht es weit öfter an, als man beim ersten Blick glauben möchte. Es wird schon jetzt, ohne allen Nachtheil üblich, oft bloß Kohle und Kalk, statt Kohlenstoff und Kalkerde, zu sagen, und man würde ohne Verwirrung zu besorgen Talk und Thon für Talkerde und Thonerde sagen können: denn nur ein gänzlicher Fremdling in der Chemie kann bei jenen abgekürzten Wörtern, wenn der Chemiker von Grundstoffen redet, an die triviale Bedeutung derselben denken. Der Mathematiker denkt sich bei allen Wörtern, welche die Objecte seiner Wissenschaft andeuten, bei den Wörtern Punkt, Linie, Fläche, Körper, etwas schärfer bestimmtes, und zum Theil, (wie bei Körper) etwas ganz anders bestimmtes, als im gemeinen Leben, und doch entsteht daraus keine Verwirrung, wenn nur beim Vortrag der Wissenschaft jeder Begriff scharf bestimmt wird. Sauerstoff, Wasserstoff und Stickstoff lassen sich nicht abkürzen; und da noch mehr als dieß an allen drei Wörtern zu tadeln ist, so sollte man statt ihrer lieber Oxygen, Hydrogen und Azot sagen; bis vielleicht die Zukunft Gelegenheit darbietet, sie mit bessern zu vertauschen (und zwar mit deutscher Sprache). Denn obgleich diese griechischen Wörter eben so fehlerhaft

gebaut sind, als die unsrigen, so vergift man doch bei einem fremden Worte weit leichter die Etymologie, und sieht es als ein in sich bedeutungsloses Stammwort an. Können wir doch, trotz unserm deutschen Sauerstoff, Dryd und Drydulat nicht deutsch geben; oder sollen wir etwa statt ihrer die Adjective gesäuerstofft und gesäurichtstofft, oder gar gelebensluftstofft und gelebensluftichtstofft brauchen? Die drei fremden Wörter sind schon jezt so üblich, daß sie jeder Anfänger versteht; ihr allgemeiner Gebrauch kann daher schlechterdings keine Verwirrung oder Undeutlichkeit veranlassen, und doch würde die deutsche Nomenclatur drei schlecht geprägter und entbehrlicher Wörter los werden. Ich empfehle meinen Vorschlag recht angelegentlich der prüfenden Beurtheilung aller deutschen Chemiker. Am unbehülflichsten ist unsere Nomenclatur bei einigen Metallen: Spießglanz=Metall, Nickel=Metall, Arsenik=Metall, Braunstein=Metall, Wolfram=Metall, Molybdän=Metall. Es ist daher zweckmäßig, daß man angefangen hat, das Wort Metall, wo es angeht, wegzulassen, und dafür den trivialen Begriff durch das angehängte Wort Erz zu bezeichnen: Spießglanz und Spießglanzerz, Nickel und Nickelerz re.: für Wolfram braucht man schon das ganz zweckmäßige Wort Scheel (Scheelium); schwieriger ist es mit Arsenik und Braunstein; man lasse diesen Wörtern ihre triviale Bedeutung, und nenne die Metalle selbst Arsen und Mangan (von Mangesium), mit gedehnter letzter Sylbe, so sind ein Paar unbehülfliche Wörter, durch bessere ersetzt, die jeder am bloßen Klang versteht. Müssen wir denn fremde Wörter durchaus mit allem ihren Ballast in unsere Sprache aufnehmen? Hat sich doch sogar Aristoteles gefallen lassen müssen, daß ihm unsere Nachbarn jenseits des Rheins, wo nicht beide Füße, doch wenigstens die Stiefeln abgenommen haben: und was würden wir denn verlieren, wenn wir auch dem Ammonium den überflüssigen Ballast abnähmen, und es im Ammonium umtauschten? und zwar mit gedehnter letzter Sylbe, um der Ehre des Jupiter Ammon nicht zu nahe zu treten, ob sich

gleich fast der ganze Olymp schon hat gefallen lassen müssen, den Planeten, Wochentagen, und Metallen Namen zu geben.

Was die Benennung von Verbindungen betrifft, so hat man sich zu ängstlich an die Nachbildung der französischen Nomenclatur gehalten, und dadurch unserer Sprache einige Gewalt angethan. Weil man im Französischen *acide sulfureux* sagt, hat man auch im Deutschen den Unterschied von der Schwefelsäure durch ein Adjectiv geben zu müssen geglaubt, und uns mit einer schwefelichten Säure beschenkt; glücklicher Weise hat man noch keine borartige Säure entdeckt, wir müßten sie nun schon eben so willig annehmen, als wir die phosphorichte haben annehmen müssen. Die Natur unserer Sprache hätte erfordert, den Unterschied durch ein Substantiv zu bezeichnen, und der Säure etwa einen Säuerling, oder ein Säuerniß, oder ein Säuericht, oder ein Gesäuer zc. entgegenzustellen; Benennungen, denen der Gebrauch bald ihr auffallendes würde genommen haben, deren Annahme aber jetzt vorzuschlagen, Niemanden einfallen darf. Erst neuerlich ist man bei manchen Benennungen auf acht deutsche Zusammensetzungen gefallen, indem man zwei Substantive verbindet, z. B. Schwefel = Alkalien, Kohlen = Hydrogen u. s. f. Man rühmt die Beugsamkeit der deutschen Sprache in Ableitungen und Zusammensetzungen, und dieses nicht ohne Grund; aber diese Beugsamkeit ist doch nur einseitig und fehlt für gewisse Bedürfnisse fast ganz. Es sey mir erlaubt, einige kritische Bemerkungen über unsere Sprache, in dieser Rücksicht zu machen.

Die französische und englische Sprache, werden eher hundert neue Wörter annehmen, als die deutsche Sprache eins; ihnen kommt ihre Verwandtschaft mit den alten Sprachen zu statten, so daß sie sich aus diesen bereichern können: die deutsche Sprache hat sich hingegen so unvermischt erhalten, daß sie jedes fremde Wort nur mit Widerwillen annimmt: doch ist ein fremdes Wort immer noch besser, als ein unschicklich gebildetes deutsches. Aber man sollte, wie gesagt, weniger Beden-

ken tragen, ganz neue Wörter zu bilden, so bald ganz neue Gegenstände zu bezeichnen sind.

Die deutsche Sprache hat ferner zwar einen ziemlichen Vorrath von Vor- und Nachsyblen, um Ableitungen zu machen, aber sie reicht darin doch bei weiten nicht, weder an den Reichthum, noch an die Beugsamkeit der griechischen Sprache, beides gehört indessen zu den Hauptvorzügen einer Sprache: aber die Beugsamkeit kann und wird man ihr geben, wenn man es mit Ueberlegung wagt, bei schicklichen Gelegenheiten, neue abgeleitete Wörter zu prägen; so scheint mir das in dieser Uebersetzung gebrauchte Wort *Ausdehnbarkeit*, für *Elasticität* luftförmiger Stoffe, (man sehe oben die Anm. S. 20 vergl. mit S. 291 ff.) ein sehr zweckmäßiges abgeleitetes Wort zu seyn; und es wäre zu wünschen, daß man bei Festsetzung unserer Nomenclatur öfters sich durch die Bildung solcher abgeleiteten Wörter zu helfen gesucht hätte.

Der Hauptvortrag der deutschen Sprache, selbst vor der sonst unerreichbaren griechischen, besteht in der Leichtigkeit, mit der man zwei Substantive zu einem Wort verbindet. Das Verhältniß der beiden Begriffe, die man verbindet, ist dabei im allgemeinen ganz unbestimmt, nur muß das erste Wort allezeit das *determinans* und das zweite das *determinatum* bezeichnen, wie man z. B. im Haus = Vater und Vater = Haus deutlich sieht. Man würde diesen Vorthail unserer Sprache sehr gut in der chemischen Nomenclatur benutzen können, um bei Verbindungen mit veränderlichen Mischungsverhältnissen, wenigstens zwei Stufen, je nachdem der eine oder der andere Bestandtheil vorwaltet, bezeichnen zu können; ein Vorthail der der französischen und englischen Sprache abgeht. So bezeichnet Schwefel = Hydrogen die bekannte Gasart, und Hydrogen = Schwefel würde die öligte Substanz bezeichnen, die man unter gewissen Umständen aus den Schwefel = Alkalien durch Säuren erhält, wenn man nämlich entweder gleich eine große Menge Säure zum Schwefel = Alkali, oder wenn man das Schwefel = Alkali in die Säure gießt. Zwar würde auch die sogenannte

Schwefelmilch eben den Namen erhalten müssen, wenn sie (was Berthollet im zweiten Theil bezweifelt) Hydrogen enthalten sollte: allein diese Zweideutigkeit liegt bei Verbindungen mit veränderlichen Mischungsverhältnissen unvermeidlich in der Natur der Sache, und man müßte beide Verbindungen etwa durch die Beisätze flüssig und fest unterscheiden; und eben so würde man in jedem andern Fall, wo mehrere Mittelstufen zu bezeichnen wären, Beisätze, die von Eigenschaften der Verbindung hergenommen sind, machen müssen. Bei manchen aufgenommenen Benennungen dieser Art, zeigt sich wieder der Nachtheil, der aus einer zu wörtlichen Uebersetzung der französischen Nomenclatur entsteht: wir würden wahrscheinlich Drydkupfer statt Kupfer-Dryd sagen, wenn wir bloß dem Genius unserer Sprache gefolgt wären.

Bei der Benennung der Mittelsalze (man sollte dieses verständliche und gut gebildete Wort nicht verdrängen, sondern es zur allgemeinen Bezeichnung aller der Salze beibehalten, welche aus Säuren und Grundlagen zusammengesetzt sind, mit oder ohne Ueberschuß des einen oder andern Bestandtheils, weil wir ohne ein solches Wort doch eigentlich gar nicht sagen können, zu welcher Art von Salzen der Weinstein, das Kleesalz, der Borax etc. gehören, so wie ich auch bei dieser Gelegenheit eine demüthige Fürbitte für die Säuren und Alkalien einlegen möchte, die man seit einiger Zeit so unbarmherzig aus der Reihe der Salze verdrängen will, ungeachtet alle, Geschmack, Auflöslichkeit im Wasser und viele sogar das Diplom der Krystallisirbarkeit aufweisen können: sie sind einfache Salze, nicht einfache Stoffe, und was wenigstens ein solches einfaches Salz zum Bestandtheil hat, ist ein zusammengesetztes Salz) bei den Mittelsalzen sage ich, ist es nicht gut, daß wir von der franz. Nomenclatur abgewichen sind, und die Grundlage zum determinatum gemacht haben; denn die Salze, welche einerlei Säure enthalten, haben weit mehr charakteristische Eigenschaften mit einander gemein als die, welche einerlei Grundlage enthalten. Allein jeder Versuch hierin etwas noch gegenwärtig abändern zu wollen, würde eine lächer-

liche Annäherung seyn. Aber es giebt Arten von zusammengesetzten Salzen, für welche wir noch gar keinen Namen haben: dahin gehören die alkalischen Erd- und Metallsalze. Ich glaube, man müsse nach den hier aufgestellten Grundsätzen, die Kieselweichheit, Kali-Kieselerde, oder Natron-Kieselerde, die Auflösung des Kupfers in Ammonium, Ammonium-Kupfer, das Knallgold, Ammonium-Gold u. s. f. nennen. Auch für die dreifachen Salze haben wir noch keine Namen: das Harnsalz müßte phosphorsaures Ammonio-Natron heißen; das Seignettesalz weinsteinsaures Natro = Kali, oder wenn mehr Natron als Kali darin wäre, weinsteinsaures Kali-Natron u. s. f. Es giebt auch Salze mit zwei Säuren. Dahin gehören die regelmäßigen vierseitigen, säulenförmigen Krystalle, welche man erhält, wenn man Gyps in Weinsteinsäure auflöst; diese Krystalle bestehen aus Schwefelsäure, Weinsteinsäure und Kalk, und würden nach den hier vorgetragenen Grundsätzen entweder schwefel-weinsteinsaurer Kalk, oder weinstein-schwefelsaurer Kalk heißen müssen, je nachdem mehr Weinsteinsäure oder mehr Schwefelsäure darin enthalten wäre.

Bei allen zusammengesetzten Benennungen wird es fühlbar, wie unbequem vielsylbige, oder gar zusammengesetzte Benennungen der Grundstoffe, und derjenigen ihrer nächsten Zusammensetzungen sind, die man (wie Ammonium) mit einem einzigen Worte bezeichnet. Da diese nächsten Verbindungen zweier Grundstoffe, (Säuren, Ammonium, Wasser, Metall-Drydulate und Dryde &c.) grade die wirksamsten und wichtigsten chemischen Agentien sind, so würde es unleugbar vortheilhaft gewesen seyn, wenn man dieselben nicht durch zusammengesetzte, sondern durch abgeleitete Wörter bezeichnet hätte. Vorzüglich sind es die Verbindungen des Sauerstoffs, theils mit säuerungsfähigen, theils mit metallischen Grundstoffen, die hier zu bezeichnen waren; und da man bei den meisten Verbindungen dieser Art zwei Stufen unterscheiden muß, so würde es keine Schwierigkeit gehabt haben, zwei schickliche Ableitungssylben (etwa ling und thum) zu ihrer Bezeichnung aussündig zu machen. Freilich würde anfänglich Schwefelling und Schwefelthum, Kupferling und Kupfer-

thum ic. sonderbar gelungen haben; aber das deutsche Ohr findet nun einmal alles ungewohnte lächerlich.

Hätte meine Stimme auch einiges Gewicht in der gelehrten Welt, dessen ich mich aber gern bescheide, so könnte es mir doch nicht einfallen, dergleichen Veränderungen gegenwärtig auch nur zum Scherz in Vorschlag zu bringen: meine Absicht war bloß, auf einige, wie es mir scheint, nicht genug beachtete Gesichtspunkte aufmerksam zu machen, damit man bei künftigen Umformungen der Nomenclatur, die vielleicht durch wichtige neue Entdeckungen unvermeidlich werden dürften, manche Fehler der jetzigen vermeide.

Fünfzehnte Anmerkung. b

(zu S. 218).

Rose hat mir von seiner Wiederholung des Bucholz'schen Versuches folgende Nachricht mitgetheilt, wodurch die Schmelzbarkeit des reinen Barnts außer Zweifel gesetzt wird.

„Der krystallisirte Barnt, welcher sich in einem Stöpsel-
 „glase unter Wasser befand, wurde, nachdem das Wasser abge-
 „gossen war, in den Platintiegel gespült, und das wenige
 „Wasser, welches mit in den Tiegel gekommen war, abgegossen,
 „so daß der Tiegel bloß krystallisirten, aber noch feuchten Barnt
 „enthielt. Bei gelinder Erhitzung schmolz er in seinem Kry-
 „stallisationswasser, und stellte nach Verdampfung desselben eine
 „trockne, blendend weiße Masse dar; so bald aber der Tiegel
 „glühte, floß der Barnt, wie Del. Die geschmolzene bräunlich
 „aussehende Masse wurde in eine kleine messingene Schale aus-
 „gegossen, worin sie nach etwa einer Minute zu einer plattge-
 „drückten krystallinischen Kugel erstarrte, die bei dem Erkalten
 „auf der Oberfläche eine Vertiefung erhielt. Mit der zwanzig-
 „fachen Menge Wasser übergossen, erhitzte sie sich nur wenig,
 „und das Wasser erhielt nur einen schwachen alkalischen Ge-
 „schmack. Als aber das Wasser wieder abgegossen war, und der
 „Krystall zerrieben wurde, so lösete er sich unter einer doch nicht
 sehr

„sehr beträchtlichen Erhizung zum größten Theil im Wasser
„auf.“

So weit Rose. Neuere Versuche von Buchholz haben jedoch gezeigt, daß die Schmelzungsfähigkeit des krystallisirt gewesenen reinen Baryts von einem Hinterhalt an Wasser herühre. Denn diese Fähigkeit ging verlohren, als er denselben einer hohen Weißglüh-Hitze ausgesetzt hatte.

Durch jenes Verhalten des Baryt-Hydrats findet sich also die von mehreren Scheidekünstlern behauptete Unschmelzbarkeit des reinen Baryts keinesweges entkräftet.

Sechszehnte Anmerkung.

(zu S. 233.)

Der Graf Rumford hat mehrere Abhandlungen herausgegeben, worin er zu beweisen sucht, daß die tropfbaren und ausdehnnsamen Flüssigkeiten keine Wärmeleiter sind, und daß sie den Wärmestoff blos vermittelt einer durch die Bewegung ihrer Theile bewirkten Berührung mit festen Körpern weiter bringen. Da diese Eigenschaft eine weit größere Verschiedenheit zwischen den Aggregatzuständen der Körper festsetzen würde, als man zur Erklärung anderer Erscheinungen anzunehmen nöthig hat; da außerdem die Versuche dieses berühmten Naturforschers die Aufmerksamkeit auf einen sonst vernachlässigten Gegenstand geheftet haben, und da er glückliche Anwendungen davon für die Künste und für das gemeine Leben gemacht hat; so glaube ich einige Zweifel über die Grundsätze, die er aus seinen Beobachtungen gezogen hat, vorlegen zu müssen. Ich werde zuvörderst untersuchen, ob sich nicht die Thatsachen, worauf er sich beruft, aus den bis jezt von mir zergliederten Eigenschaften ungezwungen erklären lassen, oder ob sie es nothwendig machen, daß wir noch zu besondern Eigenschaften unsre Zuflucht nehmen; ich werde aber bei den Betrachtungen, die zur Aufklärung dieser Untersuchung dienen können, stehen bleiben, ohne mich auf

das Einzelne so ausführlich einzulassen, als es nöthig seyn würde, wenn ich die Absicht hätte, sie zu erschöpfen.

Die Versuche, welche der Verfasser über die Mittheilung der Wärme gemacht hat, sind vermittelt eines Apparats ange-
stellt, dessen Beschreibung sich nicht füglich übergehen läßt.
„Er nahm ein gläsernes cylindrisches Gefäß von 4/7 Zoll Durch-
messer und 13/8 Zoll Höhe, und goß auf dessen Boden eine
bestimmte Menge Wasser (etwa zwei Pfund), welches daselbst
einen Eiskuchen bilden sollte. Zu diesem Behuf setzte man das
Glas mit dem Wasser in eine erkältende Mischung von Salz
und Eis, wodurch das Wasser bald in eine an dem Boden
und den Wänden des Gefäßes liegende Scheibe verwandelt
ward: man nahm darauf das Gefäß heraus, um es bis auf
die Höhe des Eiskuchens in eine Mischung von Wasser und Eis
zu setzen, wodurch es in der Temperatur des schmelzenden Ei-
ses, oder auf Null des reaumurschen Thermometers gehalten
ward. Hierauf bedeckte man die Oberfläche des Kuchens mit
einer Papierscheibe, und goß dann, so behutsam als möglich,
etwa 74 Unzen warmes Wasser darüber, welches etwa 8 Zoll
hoch über der Eisfläche stand.“

„Man nahm nun ganz sachte das Papier weg, und nach-
dem man eine gewisse Anzahl von Minuten hindurch das
Wasser mit dem Eise in Berührung gelassen hatte, goß man
es ab, und wog sogleich das Gefäß mit dem noch darin be-
findlichen Eise: der Unterschied dieses und des vorherigen Ge-
wichts zeigte, wie viel Eis unterdessen geschmolzen war, daß
das warme Wasser darüber gestanden hatte *).“

Da der Verfasser bemerkt hatte, daß die beim Aufgießen
des warmen Wassers verursachte Bewegung sogleich eine be-
trächtliche und zu der Mittheilung der Wärme nicht gehörende
Wirkung hervorbrachte, so ersann er nach und nach allerlei
Mittel zu deren Verminderung. „Er ließ das warme Wasser
vermittelt einer hölzernen Röhre hinein, die unten verschlos-

*) Bibliot. Britan.

sen, und an der Seite mit mehreren kleinen Löchern versehen war, aus denen sich das Wasser auf eine hölzerne, siebförmig durchbohrte Scheibe verbreitete, die immer auf der Oberfläche des Wassers schwamm, so wie es sich im Gefäße erhob. Man nahm diese Scheibe weg, sobald das Wasser hineingegossen war, und bedeckte das Gefäß mit einem hölzernen Deckel, in dessen Mittelpunkt ein Thermometer hing. Endlich gelang es dem Verfasser, dadurch, daß er vorher über das Eis eine Schicht kalten Wassers, etwa einen halben Zoll dick, goß, worauf die siebförmige hölzerne Scheibe schwamm, welche das warme Wasser empfing, die Unregelmäßigkeit der Resultate noch weit stärker zu verringern."

Außer diesen Vorsichtsmaasregeln ließ der Verfasser auch von seinen Resultaten dasjenige Eis fort, welches im ersten Augenblick schmolz, und an Menge das in den späteren Zeiträumen zerfließende übertraf: bei diesen verschiedenen Versuchen war der obere Theil des Cylinders, unterdessen daß der untere das Eis enthaltende auf der immer gleichen Temperatur des schmelzenden Eises gehalten wurde, entweder in Berührung mit der umgebenden Luft gelassen, oder mit einer schlecht leitenden Hülle bedeckt, oder ebenfalls in die Mischung von Eis und Wasser getaucht: das auf das Eis gegossene Wasser war von verschiedenen Temperaturen. Ich bringe die Resultate sämtlicher Versuche unter drei Abtheilungen: 1) das Wasser, dessen Temperatur etwa vier Grad über dem Gefrierpunkt stand, schmelzte in gleichen Zeiträumen etwas mehr Eis, als das siedende Wasser: 2) wenn der obere Theil des Cylinders mit einer schlecht leitenden Substanz umgeben war, so schmelzte das warme Wasser mehr Eis, als wenn er sich in Berührung mit der Luft befand: 3) wenn der obere Theil des Cylinders in das Gemisch von Eis und Wasser getaucht war; so zerschmolz mehr Eis, als wenn er mit einer Atmosphäre von 61 Grad Fahrenheit (13 Grad Reaumur) in Berührung gelassen war.

Um den Grund dieser Beobachtungen anzugeben, muß man auf die von Rumford wahrgenommenen Erscheinungen das anwenden, was wir oben von den Eigenschaften der tropfbaren und

ausdehn samen Flüssigkeiten bemerkt, und woraus wir die Veränderungen geschlossen haben, die bei ihren verschiedenen Zuständen der Verbindung vorgehen.

Wir haben gesehen, 1) daß die tropfbaren Theile desto schneller eine Verbindung eingehn, je entfernter sie vom Sättigungspunkte sind, weil alsdann die zur Sättigung treibende Kraft größer ist; so daß die von der Mittheilung der Temperatur abhängigen Wirkungen sehr schwach seyn müssen, wenn nur kleine Ungleichheiten statt finden.

2) Die Ortsveränderung, wodurch die Theilchen, deren Sättigung am ungleichsten ist, einander genähert werden, beschleunigt den Erfolg der gegenseitigen Einwirkung, vermöge dessen ihr Gleichgewicht zu Stande kommt; so daß man die davon abhängende Wirkung von derjenigen, die von der unmittelbaren Mittheilung herrührt, unterscheiden muß.

3) Das Wasser und einige andre Substanzen nehmen bei der Annäherung an den Gefrierpunkt ein geringeres spezifisches Gewicht an, woraus folgt, daß die unter andern Umständen durch die Temperaturveränderungen verursachte Ortsveränderung mit in Anschlag zu bringende Modificationen erleidet, wenn das Wasser oder andre tropfbare Flüssigkeiten, denen diese Eigenschaft mit ihm gemein ist, dem Gefrierpunkt nahe kommen.

Um von diesen Eigenschaften die gehörige Anwendung zu machen, muß man noch die Richtung in Betracht ziehen, nach welcher man die Wärme ausströmen läßt; denn die Wirkungen werden sich anders verbinden, je nachdem sie von dem untern oder von dem obern Theil einer Flüssigkeit herkommt.

Damit zwischen den am Boden und den an der Oberfläche eines Gefäßes befindlichen Theilen eine leichte Bewegung statt finde, muß der Temperaturunterschied nur klein seyn; denn alsdann erheben sich die nahe am Eise befindlichen und sich ausdehnenden Theile über diejenigen, deren Temperatur nur die übrige übertrifft: wenn aber die Temperatur einen großen Unterschied zwischen den specifischen Gewichten veranlaßt, so muß diese Bewegung viel eingeschränkter seyn; indem das Eis mit einem Wasser umgeben bleibt, welches ihm an Temperatur gleich,

oder doch nur wenig ungleich ist. Man sieht also, daß der Theil des Erfolgs, welcher von der Bewegung herrührt, bei einem großen Abstände der Temperaturen von einander weit geringer ausfallen muß: in diesem Falle aber muß der Theil des Erfolgs, welcher bloß von der Mittheilung der Wärme, unabhängig von der Bewegung, herrührt, sich nach der jedesmaligen Art und Weise ändern, wie die Temperatur in der Flüssigkeit erhalten wird: hat sie eine nicht leitende Hülle, so theilt sich von der nun zusammengehaltenen Wärme eine größere Menge mit, als wenn sie in die umgebenden Körper übergeht; findet sich aber in der Temperatur der Flüssigkeit kein sehr bedeutender Unterschied, wie bei dem Versuche, wo man Wasser von 16 Grad anwandte; so ist es vortheilhafter, den von der Ortsveränderung der Theile herrührenden Erfolg durch Erkältung des ganzen Cylinders zu verstärken, als den von der bloßen Mittheilung des Wärmestoffs herkommenden zusammen zu halten. Es scheint mir, daß diese Erklärung ganz natürlich aus den bekannten Eigenschaften fließt, und daß Rumford's Beobachtungen zu keinen neuen Wahrheiten führen.

Man muß bemerken, daß indem er die Wirkung während der ersten Augenblicke, wo ein beträchtlicher Temperaturunterschied eine schnelle Mittheilung veranlassen konnte, von der ganzen trennte, er nur diejenige übrig behielt, die zu einer Zeit statt fand, wo nur noch sehr kleine Ungleichheiten zwischen den auf einander folgenden Schichten des Wassers und dem Eise selbst statt fanden: nun erfolgt aber bei kleinen Ungleichheiten in der Sättigung, sowohl zwischen den chemischen Verbindungen, als zwischen den Temperaturen, das Gleichgewicht nur sehr langsam, und die Schätzung der Wirkungen wird schwierig.

Die Versuche Rumford's, wo durch Eintauchen eines kleinen bis zum Siedepunkt des Wassers erhitzten eisernen Cylinders in Wasser oder Quecksilber, welches einen kleinen Eisfegel bedeckte, keine Schmelzung an demselben bewirkt ward, bestätigen bloß, daß das Gleichgewicht zwischen zweien der Temperatur nach wenig verschiedenen Körpern sehr schwer erfolgt; denn man muß bemerken, daß das Eisen, welches eine geringe specifische

Wärme besitzt, und ein guter Leiter ist, in den Theilen der Flüssigkeit, durch welchen es ging, den größten Theil seiner Hitze schnell verlieren mußte, ohne doch die Temperatur der Flüssigkeit, selbst des Quecksilbers, in Betracht seiner Masse, bedeutend zu erhöhen.

Allein ich finde in Rumford's Versuchen selbst Beweise der Eigenschaft, die er den Flüssigkeiten abspricht.

1) Bei allen von mir angeführten Versuchen, außer denen mit dem erhitzten eisernen Cylinder angestellten, fand doch die Schmelzung des Eises in ziemlich beträchtlichem Grade statt, und jeder geschmolzene Theil setzt doch eine Menge Wärme voraus, wodurch ein gleiches Gewicht an Wasser vom Gefrierpunkte bis auf 75 Grad des hunderttheiligen Thermometers (60° R.) hätte erwärmt werden können.

2) Er hat Wasser über eine Fläche von Quecksilber gefrieren lassen, das durch eine kaltmachende Mischung erkältet war; die Temperatur des Quecksilbers hat sich also dem Wasser mitgetheilt, und dieses hat seinen Wärmestoff ans Quecksilber abgetreten, um ihm den verlorenen zu ersetzen. Wenn die Mittheilung der Wärme bloß durch die Bewegung in den Theilen einer Flüssigkeit erfolgte, so müßte das Quecksilber in einem Thermometer fast gar nicht mehr die Temperatur ändern, so bald es bis auf den Gefrierpunkt des Wassers gesunken ist: in der That setzt Rumford bei mehreren seiner Versuche (Essai 7.) voraus, daß das Quecksilber bei diesem Grade keine Wärme mehr mitgetheilt hat: nun nimmt aber ein Thermometer mehrere Grade unter dem Gefrierpunkte des Wassers, und bis zu seinem eignen Gefrieren, sehr schnell die Temperatur der umgebenden Körper an, und zeigt sie auch: nachher verhält es sich wie die festen Körper, und seine Ausdehnungen werden verhältnißmäßig kleiner als die vorigen. Rumford hat bewiesen, daß sich das Leitungsvermögen des Quecksilbers zum Leitungsvermögen des Wassers wie 1000 zu 313 verhält.

Diese Erscheinung am Quecksilber, welches die Temperatur des Systems von Körpern, worin es sich befindet, weit schneller als Wasser annimmt, ob es gleich ein weit größeres specifisches

Gewicht besitzt, auch durch einerlei Wärmegrade weniger ausgedehnt wird, und daher durch die Wärme weit weniger Ortsveränderung in seinen Theilen als das Wasser erleiden muß, beweiset offenbar, daß die Temperaturveränderungen nicht blos von der unmittelbaren Mittheilung und von den Veränderungen im specifischen Gewichte herrühren, wodurch die Theilchen von ungleicher Temperatur einander nahe gebracht werden, sondern daß es dabei zugleich auf das bessere oder schlechtere Leitungsvermögen jeder Substanz ankommt.

3) Rumford achtet gar nicht auf den strahlenden Wärmestoff; indessen kann es doch nicht zweifelhaft seyn, daß sich vermittelt seiner die Wärme zwischen festen und flüssigen Körpern durch die Gasarten hindurch mittheilt, und man kann bemerken, daß bei der Annäherung einer erhitzten Kugel an Eis oder Talg eine Mittheilung der Wärme erfolgt, wodurch die Oberfläche beider geschmolzen erscheint, ohne daß man diese Mittheilung einer solchen Strömung, wie er sie für nothwendig erklärt, bemessen kann.

Rumford's sinnreiche Versuche haben den Scharffsinn mehrerer Naturforscher gereizt, die auch schon bewiesen haben, daß die Grundsätze, welche er daraus ableitete, den wahren Resultaten der Beobachtung nicht gemäß sind.

Nicholson hat mit Pictet's Beihülfe Versuche angestellt, wodurch er sich überzeugt hat, daß die Wärme in eine Flüssigkeit hineindrang, die man an der Oberfläche durch einen darüber gehaltenen Körper erhitzte, so daß das auf dem Boden der Flüssigkeit angebrachte Thermometer zum Steigen kam: um die Mittheilung durch die Wände des Gefäßes zu vermeiden, wählte man dazu eine schlecht leitende Substanz und versicherte sich vermittelt eines in eben derselben Flüssigkeit nahe an den Wänden des Gefäßes angebrachten Thermometers, daß keine Strömungen von ungleicher Temperatur Statt gefunden hatten: endlich bewies auch der Gang der sich entwickelnden Blasen und das übrige Ansehen der Flüssigkeit, daß sich keine Strömungen gebildet hatten.

Bei diesen Versuchen hat man es bestätigt gefunden, daß die Flüssigkeiten an Leitungskraft ungleich sind: das Eindringen der Wärme von oben nach unten erfolgte fünfmal langsamer im Del, als im Quecksilber *).

Rumford hat angenommen, daß die geringsten Veränderungen des specifischen Gewichts von einer Ortsveränderung und einer dadurch veranlaßten Strömung begleitet wären, die er auch sichtbar zu machen suchte, indem er eine alkalische Auflösung, worin sehr kleine Stückchen Bernstein von gleicher specifischer Schwere mit der Flüssigkeit verbreitet waren, den Temperaturveränderungen aussetzte; aber Thomson hat gezeigt **), wie sehr man sich über die bei diesen Theilchen beobachteten Bewegungen täusche, welche bei langsam erfolgenden Temperaturveränderungen blos von der Ungleichheit ihres eignen specifischen Gewichts und vom Anhängen der Luftbläschen herzurühren scheinen; so daß sich einige dieser Theilchen in entgegengesetzter Richtung bewegen und gegen einander stoßen, ohne den Richtungen der Strömungen zu folgen. Er hat sogar gezeigt, daß diese schwimmenden Theilchen allerlei Bewegungen annehmen können, während die Schichten der Flüssigkeit in vollkommener Ruhe bleiben: er goß in ein gläsernes Gefäß ein durch den Saft des rothen Kohls blau gefärbtes Wasser, nachher tröpfelte er mit großer Behutsamkeit und vermittelst eines höchst feinen Haarröhrchens, helles Wasser dazu, und es gelang ihm, die beiden Flüssigkeiten von einander getrennt ohne Vermischung zu erhalten; nun erhißte er das Gefäß langsam von unten; es ist augenscheinlich, daß sich eine eintretende Strömung durch Färbung der Flüssigkeit hätte äußern müssen; aber die Trennung beider Flüssigkeiten erhielt sich vollkommen; noch mehr, kleine Körperchen in der ersten Flüssigkeit gingen hinauf und hinab und durchkreuzten die Scheidungsfläche, ohne eine Mischung beider Flüssigkeiten hervorzubringen; so daß ihre

*) Bibl. Britan. Tom. XVIII.

**) Journ. of Nicholson, Febr. 1802.

mannichfaltigen Bewegungen gar nicht von einer sie fortreisenden Strömung herrühren konnten; indessen theilte sich die Wärme der ganzen Flüssigkeit mit. Die Fortpflanzung der Wärme und die Bewegung kleiner Körperchen von einem fast gleichen specifischen Gewicht können also unabhängig von der strömenden Bewegung statt finden, die erst alsdann eintritt, wenn die Ungleichheit der Temperaturen zwischen den verschiedenen Schichten einer Flüssigkeit einen gewissen Grad erreicht.

Murray hat der Meinung Rumford's noch mehr unmittelbare und eben so beweisende Versuche entgegengestellt *); er hat die Thermometerkugel in einem Eiscylinder angebracht, den er bald mit Del, bald mit Quecksilber anfüllte; nachher hat er einen erhitzten Körper der Oberfläche der Flüssigkeit genähert und das Thermometer ist in beiden Versuchen um einige Grade gestiegen: hier konnte die Wärme unmöglich durch die Gefäßwände sich fortpflanzen, weil die Oberfläche des Eises sie hätte verschlucken und davon zerschmelzen müssen; auch entstand keine Strömung, denn die Theilchen der Flüssigkeit waren an der Oberfläche leichter geworden und konnten keine entgegengesetzte Richtung annehmen, auch hatte der Urheber dieser Versuche das Wasser vermieden, welches sich beim Uebergange vom Gefrierpunkte zu einer etwas höheren Temperatur zusammenzieht: die Wärme muß sich also der Thermometerkugel ohne irgend eine, von Rumford als nothwendig angenommene, Strömung mitgetheilt haben, und die auf dasselbe wirkende Wärme war nur der Ueberschuß von der, welche einen Theil Eis geschmolzt hätte.

Murray's Beobachtungen bestätigen zugleich, daß das Quecksilber ein besserer Wärmeleiter, als das Del ist; denn das Steigen des Thermometers zeigte sich in jenem weit schneller, auch hat es mehr Eis geschmolzt.

Mir scheint es, als wenn Nicholson's, Thomson's und

*) Ann. de Chimie, Floréal an 10.

Murray's Versuche keinen Zweifel darüber lassen, daß die Theilchen der Flüssigkeiten einander Wärme mittheilen: einige darunter beweisen, daß die Bewegungen fester Körper in einer tropfbaren Flüssigkeit über die scheinbar wahrgenommenen Strömungen täuschen könnten; aber man darf deshalb das Vorhandenseyn dieser Strömungen nicht leugnen, wenn eine Ungleichheit zwischen den specifischen Gewichten schnell genug eintritt, und wenn sich die Wärme vom untern Theile einer Flüssigkeit aus mittheilt: die übrigen zeigen, daß die Mittheilung der Wärme auch durch eine Flüssigkeit hindurch erfolgen kann, wo man keine Strömung, die sie unmittelbar an einen festen Körper bringt, annehmen kann, und sie bestätigen, daß die Flüssigkeiten einen ungleichen Grad von Leitungskraft besitzen; aber daraus darf man nicht schließen, daß die Ortsveränderung in den Theilen der Flüssigkeit zur schnellen Herstellung des Gleichgewichts in der Temperatur nichts beitrage: es scheint sogar, als wenn diese letzte Wirkung die größere ist.

Die vorigen Betrachtungen, worin ich von der allen Körpern gemeinschaftlichen Leitungsfähigkeit für die Wärme, von der Verschiedenheit derselben, und von der schnelleren Verbreitung der Wärme vermittelst der durch sie bewirkten Ungleichheit des specifischen Gewichts, Gebrauch gemacht habe, scheinen mir von allen durch Rumford's Scharfsinn bekannt gewordenen Erscheinungen völlige Rechenschaft zu geben.

Diese Betrachtungen veranlassen mich zu einer von der sehnigen sehr verschiedenen Meinung. Man weiß, mit welcher Schnelligkeit die Luft-Thermoscope oder Luft-Thermometer die Temperaturveränderungen anzeigen: Pictet hat keine Secunde Zwischenzeit zwischen dem Steigen eines solchen Thermometers und zwischen dem Ausflusse des strahlenden Wärmestoffs aus einem in der Entfernung hingestellten Körper wahrnehmen können: man hat bemerkt, daß die Aerostaten beim Hervorkommen der Sonne sich plötzlich ausdehnen *): diese Erscheinungen

*) Description de l'aérostat de l'Academie de Dijon.

scheinen mir anzuzeigen, daß die ausdehnnsamen Flüssigkeiten nichts weniger als schlechte Leiter sind, sondern im Gegentheil die Temperatur der übrigen Körper sehr schnell annehmen. Denn kann man wohl voraussehen, daß alle Theile des Gas im Aerostaten blos durch Berührung mit seiner Hülle zu ihrer höheren Temperatur gelangen? Wie kann man ferner sich denken, daß die unteren Theile, welche mit dem von der Sonne nicht getroffenen Theile der Hülle in unmittelbarer Berührung sind, gegen den obern ihr ausgesetzten Theil getrieben werden? Und welches ungeheure Wirbeln müßte man nicht in dem Gas annehmen, da seine Theilchen bei jeder Berührung nur einen Theil der Temperatur annehmen, wozu sie gelangen!

Es scheint mir also, als wenn die ausdehnnsamen Flüssigkeiten, anstatt schlechte Wärmeleiter zu seyn, diese Eigenschaft in einem hohen Grade besitzen, ob sie gleich vermuthlich in dieser Rücksicht von einander verschieden sind; und wenn die eingeschlossene Luft Erscheinungen zeigt, woraus man das Gegentheil schließen möchte, so rühren sie von irgend einem Umstande her, der in ihr diese Eigenschaft abändert.

Mir ist es wahrscheinlich, daß dieser Umstand in dem Zustande der Zusammendrückung liegt, worin sich ein Gas befindet, wenn es nicht die zu der ihm mitgetheilten Temperatur gehörige Ausdehnung annehmen kann. Wir haben gesehen, daß der Wärmestoff bei seiner Verbindung mit den Gasarten nur darum die Temperatur erhöhte, weil die Ausdehnung einen Widerstand fand (107): hieraus muß folgen, daß die Luft der Verbindung mit dem Wärmestoff desto stärkeren Widerstand leisten, und folglich desto mehr von ihrem Leitungsvermögen verlieren muß, je weiter sie von dem Grade der Ausdehnung entfernt ist, den sie annehmen müßte, um zum Gleichgewicht der Temperatur zu gelangen; so daß die Luft, welche die Temperatur der umgebenden Körper leicht annehmen würde, wenn sie den unter einem gegebenen Druck dazu gehörigen Umfang annehmen könnte, in eben dem Maaße ein schlechterer Leiter werden würde, als sie zu einer von dem Umfange, den sie haben müßte, mehr entfernten Temperatur gelangt. Die Luft befindet sich dann in einem gewissermaassen

ähnlichen Zustande, wie ein Körper, der vermöge seiner Cohäsionskraft der Einwirkung einer tropfbaren Flüssigkeit widersteht, obgleich dieselbe ihn aufzulösen vermag, so bald dieser Widerstand geringer wird.

Hierdurch ließe sich die Eigenschaft der Luft erklären, vermöge deren sie, wie Rumford bewiesen hat, die Wärme zusammenhält, wenn sie an solchen Körpern, wie Eiderdunen u. s. f. anhängt: dieses Anhängen der Luft rührt von einer wahren Verwandtschaft her, welche wahrscheinlich auch ihren Umfang verkleinert, oder wenigstens ihrer Ausdehnung widerstrebt, und daß sie durch Wasser vertrieben werden kann, kommt nur daher, weil sich dieses vermöge seiner Verwandtschaft mit diesen Substanzen verbindet, oder an ihrer Oberfläche anhängt; so daß die Luft alsdann durch die Verwandtschaft zu den Körpern, an welchen sie anhängt, eben dieselbe Wirkung erleidet, die ein Raum, worein sie eingeschlossen ist, und worin sie eine höhere Temperatur erhält, ohne sich ausdehnen zu können, auf ihre ausdehnungsfame Kraft hervorbringt.

So würden also die ausdehnungsfamen Flüssigkeiten, die sich durch einerlei Temperatur-Erhöhung weit mehr, als die tropfbaren und die festen Körper, ausdehnen, auch das dieser Eigenschaft entsprechende Vermögen besitzen, leichter eine Verbindung mit dem Wärmestoff einzugehn. Sie widerstehn dem Zusammendruck weniger, sie erhitzen sich bei der Verkleinerung ihres Umfangs, sie erkälten sich, wenn man sie ausdehnt: zeigen nicht diese Erscheinungen eine große Neigung, sich mit dem Wärmestoff zu verbinden, oder ihn fahren zu lassen, und sich in verschiedenen Graden damit zu sättigen? und dennoch wäre, nach Rumford's Meinung, eine unübersteigliche Scheidewand zwischen den entferntesten Temperaturen in den verschiedenen Theilen eines Gas, wenn diese Theile nicht gemeinschaftlich auf einen festen Körper träfen.

Es wäre möglich, daß auch die tropfbaren Substanzen selbst weit bessere Wärmeleiter wären, als wenn sie sich im festen Zustande befinden. Die Eigenschaften der wechselseitigen Verwandtschaft, welche die Cohäsion hervorbringt, scheinen dies anzuzei-

gen; denn diese Verwandschaft muß eben dadurch, daß sie der Ausdehnung widerstrebt, die Verbindung mit dem Wärmestoffe erschweren: dessen Widerstand gegen sein Eindringen wird sogar durch seine schnelle Anhäufung sogleich nach der Aufhebung der Cohäsionskraft bewiesen; so daß diese der Verbindung mit dem Wärmestoff eben so wie der Verbindung mit jeder andern Substanz entgegenstrebt. In der That scheint das Wasser, auch unabhängig von der Ortsveränderung seiner Theile, die äußere Temperatur leichter anzunehmen, als das Eis, welches ein sehr schlechter Wärmeleiter ist, und vielleicht rührt es von eben dieser Verschiedenheit her, daß das Eis, so wie alle in den tropfbaren Zustand übergehende Körper, eher an der Oberfläche schmilzt, als eine gemeinschaftliche Temperatur annimmt.

Ich gebe diese letzten Erklärungen für nichts anderes als für Muthmaßungen aus, welche zu Versuchen über einen Gegenstand Anlaß geben können, welcher für die Theorie der Chemie nicht gleichgültig ist.

S e c h s t e r A b s c h n i t t .

Von der Wirksamkeit der Atmosphäre.

Erstes Kapitel.

Von der Constitution der Atmosphäre.

234. **D**ie Atmosphäre hat an sehr zahlreichen chemischen Erscheinungen Antheil, dadurch daß sie theils die tropfbaren und ausdehn samen Flüssigkeiten auflöst, theils die Wirksamkeit ihrer natürlichen Anlagen behindert, oder endlich dadurch, daß sie einen ihrer Bestandtheile an andere Körper abtritt.

Man muß sie also unter diesen Beziehungen betrachten, um ihren Antheil an den Erscheinungen kennen zu lernen, aber ihre Wirksamkeit wird verschieden nach ihrer Constitution.

Die Constitution der Atmosphäre ist das Resultat aus den Umständen, worin sie sich befindet, nämlich aus dem Drucke, den sie erleidet, aus ihrer Temperatur und aus ihrer Flüchtigkeit. Ich habe schon die comparativen Wirkungen des Drucks und der Temperatur auf die Gasarten im Allgemeinen untersucht (109); aber ich muß dies noch besonders auf die Wirksamkeit der Atmosphäre, und auf die Anlagen der tropfbaren Flüssigkeiten anwenden, die sie aufzulösen und in sich aufzunehmen sucht.

Die Erfahrung hat gelehrt, daß der Umfang der Luft in demselben Verhältniß abnimmt, in welchem das sie zusammen-
drückende Gewicht wächst; alle permanenten Gasarten befolgen
eben dasselbe Gesetz, aber in Ansehung des darin aufgelösten
ausdehnbaren Wasserdampfs muß man nach der Verhältniß-
menge, worin er vorhanden ist, einen Unterschied machen.
Ist die Luft mit ausdehnbaren Dämpfen gesättigt; so können
dieselben keine Verringerung des von ihnen eingenommenen
Raums erleiden, ohne daß ein dieser Verringerung verhält-
nißmäßiger Theil wieder den tropfbaren Zustand annimmt (167)
bei Vermehrung des Raums hingegen dehnen sie sich wie die
übrigen Gasarten aus, und das Hygrometer zeigt größere
Trockenheit an. Ist die Luft vom Sättigungspunkte entfernt;
so nähert sie sich in dem Maße, wie sie zusammengedrückt
wird, der Sättigung; und das Hygrometer zeigt zunehmende
Feuchtigkeit: ist sie aber bis zum Sättigungspunkte gelangt;
so kann sie nicht weiter zusammengedrückt werden, ohne daß
sich ein Theil des Wasserdampfs als Wasser von ihr trennt;
der übrige aufgelöst bleibende Theil behält den vorigen Grad
der Spannung. Der Druck verringert also bei den Dämpfen
eben so, wie bei den Gasarten ihren Umfang bis zu dem Punct
der Sättigung: alsdann aber verringert er ihre Menge.

235. Wir haben gesehn (108), nach was für Gesetzen
sich die Gasarten durch die Wärme ausdehnen; bei dem Dampf
aber, oder vielmehr bei der tropfbaren Flüssigkeit, welche die-
sen Dampf zu bilden strebt, bringt die Erhöhung der Tempe-
ratur Wirkungen hervor, die eine besondere Betrachtung ver-
dienen.

1) Sie dehnt den Dampf eben so wie ein Gas aus, und

vermehrt seine Spannung, so daß der ausgedehnte Dampf einer Quecksilbersäule das Gleichgewicht hält, die sich zu der bey der vorigen Spannung getragenen eben so wie die Spannungen verhält: der Wasserdampf, der bei einer Temperatur von 15 Graden das Quecksilber um sechs Linien hob, wird es bei einer Temperatur von 80 Graden beinahe um neun Linien^{*)} heben, oder von dieser Säule zusammengedrückt werden müssen, wenn er seinen vorigen Umfang behalten soll.

2) Die Wärme vermehrt die Dampfmenge, die einen bestimmten Raum einnehmen kann, oder die sich in einem gegebenen Umfange von Luft auflöst, so daß sich die erwärmte Luft, wenn nicht hinreichendes Wasser, um dieser Bedingung zu genügen, vorhanden ist, von der vorigen Sättigungsstufe entfernt, und das Hygrometer größere Trockenheit anzeigt.

Ist aber Wasser genug, um die Sättigung zu bewirken, vorhanden, so wächst die Spannung in einem viel größeren Verhältniß, als im vorigen Fall; so daß eine neue weit stärkere Wirkung zur ersten hinzukommt^{**)}.

Die in einem gewissen Umfange von Luft durch Erhöhungen der Temperatur aufgelöseten Wassermengen wachsen demnach in weit stärkerm Verhältnisse, als die Ausdehnungen:
bei

^{*)} Eigentlich nur etwas über $7\frac{1}{2}$ Linien. Denn da nach Gay-Lussac's Versuchen, in Verbindung mit dem Mariottischen Gesetz, die Expansibilität einer ausdehnnsamen Flüssigkeit, wenn sie von 0° bis 80° erwärmt wird, um $\frac{3}{8}$ zunimmt, so nimmt sie bei einer Erwärmung von 15° bis 80° um etwas über $\frac{1}{2}$ zu. F.

^{**)} Man vergleiche die Anmerkung des Herausgebers zu S. 159.

bei 15 Grad enthält ein mit Wasser gesättigter Kubikfuß Luft fast 11 Gran davon nach Saussure's Beobachtung, und bei 6,78 Grad kann er nicht mehr als 5 Gran enthalten.

Man sieht hieraus, warum die durch das Ausdehnen erkaltete Luft bei ihrer Ausdehnung Wasser absetzt: die von der Ausdehnung herrührende Kälte hat auf die Menge des Wassers, die sich aufgelöst erhalten kann, einen größeren Einfluß als die Vermehrung des Raums: hieraus erklärt es sich, warum die durch eine 200 Fuß hohe Wassersäule zusammengedrückte Luft bei einer in den ungrischen Bergwerken angewandten Maschine *) Schnee und kleine Eiskrystalle absetzt, wenn man ihr vermittelt eines geöffneten Hahns erlaubt, den Zustand wieder anzunehmen, worin sie sich bei einem gewöhnlichen Druck befinden muß.

236. Da die Kraft der Ausdehnbarkeit dieselbe ist, wenn das Wasser durch seine Spannung eine Quecksilbersäule im leeren Raume hebt, oder wenn es schon den ausdehnbaren Zustand angenommen hat (165), so kann man aus der Wirkung, die es in einem Falle hervorbringt, die Größe derjenigen folgern, die man im zweiten davon erhalten würde, und nach der Spannung einer tropfbaren Flüssigkeit die ausdehnbare Kraft des Dampfes bei verschiedenen Temperaturen beurtheilen.

Betancourt hat über diesen Gegenstand sehr merkwürdige Versuche angestellt **); allein ob sie gleich für den Zweck, den er dabei hatte, einen hinlänglichen Grad von Genauigkeit

*) Philos. Trans. vol. LII.

**) Essai expérimental et analytique etc. Prony, journ. polytechnique, cahier I.

besitzen; so sind sie doch, besonders für die untern Grade, nicht genau genug, um das Gesetz zu erkennen, welches diese Ausdehnung befolgt: er erhielt z. B. gar keine Wirkung bei den 4 ersten Thermometergraden, und bei 10 Grad nur 0,15 Zoll, da es nach van Marum's Beobachtung 0,40 hätten seyn sollen.

Volta hat bei seinen Untersuchungen, wie ich es nach ihm gethan habe, einen Unterschied gemacht, zwischen der Wirkung, welche von der durch Temperaturerhöhung erhöhten Spannung herrührt, und welche sich nach dem für alle Gasarten gemeinschaftlichen Gesetze richtet, und zwischen derjenigen, die aus der Bildung eines neuen Dampfs entsteht, der selbst die von der Temperatur mitgetheilte Spannung annimmt; so daß er sich dadurch von der zweifachen Ursache Rechenschaft gegeben hat, wodurch die ausdehnungsfähige Kraft einer tropfbaren Flüssigkeit oder ihres vermöge der Wärme gebildeten Dampfes verstärkt wird. Er hat gesehen, daß alle tropfbaren Flüssigkeiten bei diesen Wirkungen einerlei Gesetz, nicht nur beim Siedepunkt, sondern auch in gleichen Entfernungen von demselben befolgten: er hat beobachtet, daß sich die ausdehnungsfähige Kraft von 13 zu 13 Grad des Reaumur'schen Thermometers beinahe verdoppelte. Ich stelle diese Resultate, die ich aus seinem Gespräche kenne, ohne Zweifel nur sehr unvollständig dar, und er hatte sich vorgesetzt, noch mehr Genauigkeit in dieselben zu bringen.

237. Dalton hat ganz neuerlich eine wichtige Denkschrift über diesen Gegenstand bekannt gemacht. Ich will den Inhalt davon darlegen, so wie er in der Bibliothèque

Britannique angegeben wird *), auch die Grundsätze, die ich aufzustellen gesucht habe, darauf anwenden, und die physische Hypothese untersuchen, aus welcher er seine Resultate zu erklären bemüht ist.

„Dalton nimmt eine völlig trockene Barometerröhre, „füllt sie mit vorher ausgekochtem Quecksilber, und zeichnet „sich die Stelle, wo das Quecksilber stehen bleibt, wenn er „ein torricellisches Barometer daraus macht. Er theilt diese „Röhre durch Striche mit einer Feile in Zoll und Zehntelzoll; „er befeuchtet sie hierauf, nachdem er das Quecksilber heraus- „gelassen hat, mit Wasser, oder mit irgend einer andern „tropfbaren Flüssigkeit, deren Dampf er untersuchen will, er „füllt sie hierauf von neuem mit Quecksilber, wobei er den Ein- „tritt der Luft vermeidet, und nachdem die Röhre eine Zeitlang „wieder an ihre Stelle gebracht ist, so sammelt sich nach und „nach die tropfbare Flüssigkeit, womit sie befeuchtet ist, über „der Quecksilbersäule zu einer kleinen Schicht.“

„Um nun dem sich hier in der torricellischen Leere bildend- „den Dampfe eine bestimmte beliebige Temperatur zu geben, „befestigt Dalton vermittelst eines Korkes diese Barometer- „röhre in einer andern Glasröhre von zwei Zoll Durchmesser „und 14 Zoll Länge. Das Barometer wird in der Achse dieser „weitem Röhre vermittelst zweier Korkscheiben gehalten, durch „welche es hindurchgeht, und deren obere außerdem noch „eine zweite Oeffnung hat, wodurch man die weite Röhre mit „mehr oder minder heißem Wasser bis zur Temperatur von „155° F. (54 $\frac{6}{9}$ R.) anfällt.“

*) Bibl. Brit. tome XX. et XXI.

„Für die höheren Temperaturen bedient sich der Urheber
„dieser Versuche eines Heberbarometers, dessen längeres En-
„de er in eine Röhre von weißem Blech einschließt, die von
„kochendem Wasser keinen Schaden nehmen kann, und er be-
„urtheilt dann das Sinken in dem unsichtbaren Theile der
„Röhre nach dem Steigen in ihrem kürzeren Ende. Diese
„Methode setzt voraus, daß die Röhre der ganzen Länge nach
„gut calibriert ist.“

„Auch kann man vermöge der mit einer Barometerprobe
„versehene Luftpumpe die Kraft des Wasserdampfs bei ver-
„schiedenen Temperaturen unterhalb der Siedehitze bestim-
„men. Man bringt unter die Glocke eine Phiole, die zur
„Hälfte mit warmem Wasser angefüllt ist, in welchem ein
„Thermometer steht: man verdünnt dann langsam, und
„merkt in dem Augenblick, wo das Wasser vermöge des ver-
„minderten Luftdrucks zu kochen anfängt, den Stand des
„Thermometers und der Barometerprobe. Die Höhe des
„Quecksilbers in der letzten ist das genaue Maas für die
„Kraft des Dampfs, und diese Methode läßt sich auch auf
„andre tropfbare Flüssigkeiten anwenden.“

„Durch Anwendung dieser verschiedenen Versahrungs-
„arten und durch wiederholte Versuche, deren Resultate er
„sorgfältig unter einander verglichen hat, entwarf der Ver-
„fasser eine Tabelle für die ausdehnenden Kräfte des Was-
„serdampfs bei jedem fahrenheitischen Grade zwischen dem
„Gefrierpunkt und Siedepunkt; als er hierauf bei Untersu-
„chung dieser Resultate ein ziemlich regelmäßiges Gesetz bei
„ihrem Gange wahrnahm, welcher einer geometrischen Reihe
„mit einem langsam abnehmenden Exponenten nahe kommt;

„so bediente er sich dessen, um seine Tafel noch weiter, einerseits bis zum Gefrieren des Quecksilbers, anderseits bis zu „325° F. (130 $\frac{2}{3}$ R.) fortzusetzen *).“

„Man weiß, daß einige tropfbare Flüssigkeiten leichter „verdampfen als Wasser, z. B. Ammonium, Aether, Wein- „geist u. s. f., andre dagegen verdampfen schwerer z. B. „Quecksilber, Schwefelsäure, salzsaure Kalkauflösung, Kali- „auflösung u. s. f. und es scheint, sagt der Verfasser, daß die „Kraft des Dampfs bei jeder von diesen Flüssigkeiten im „leeren Raume mit dem Grade ihrer Verdampfbarkeit pro- „portional ist. Herr von Vétancourt behauptet, daß „die Kraft der Dämpfe von Wasser und Weingeist in einem „unveränderlichen Verhältnisse stehn, nämlich beinahe wie „drei zu sieben. Die ersten Versuche des Verfassers führten „ihn auf ein ähnliches Resultat, das er aber in der Folge „hat aufgeben müssen, und nach einer mit sechs verschiede- „nen tropfbaren Flüssigkeiten vorgenommenen Arbeit kam er „zu folgendem allgemeinen Schlusse: daß die Veränderung „der Kraft des Dampfs für die Temperaturänderungen in „sämmlichen tropfbaren Flüssigkeiten gleich ist, wenn man „von einem bestimmten Dampfe von gegebener Kraft aus- „geht. Nimmt man z. B. als den gemeinschaftlichen Punkt „die Kraft an, welche einer Quecksilbersäule von 30 englischen „Zoll gleich ist, das heißt, diejenige, wobei jede tropf-

*) Man findet diese Tafel vollständig in Gilbert's Anna-
len, Band XV. S. 8—10. Einen kurzen Auszug aus derselben
hat der Herausgeber oben in dem Zusatz zu S. 159. mitge-
theilt.

„bare Flüssigkeit in freier Luft zum Sieden
 „kommt, so findet man, daß der Wasserdampf die Häl-
 „fte seiner Kraft durch eine Verringerung der Tempera-
 „tur um 30° F. ($13\frac{1}{3}$ R.) verliert: eben so verhält es sich
 „mit jeder andern tropfbaren Flüssigkeit; der
 „Dampf verliert die Hälfte seiner Kraft durch eine Er-
 „kaltung um 30° F. ($13\frac{1}{3}$ R.) unter dem ihr eigenthümli-
 „chen Siedepunkt; eben so verdoppelt sich diese Kraft
 „bei dem Dampfe jeder tropfbaren Flüssigkeit,
 „wie beim Wasserdampfe, durch eine Erhöhung der Tempe-
 „ratur um 40° F. ($17\frac{2}{3}$ R.) über den Siedepunkt der Flüs-
 „sigkeit, von welcher die Rede ist.“

„Der Verfasser fängt mit dem Schwefeläther die Reihe
 „von Versuchen an, die ihn zu der eben angegebenen Folge-
 „rung führte. Diese Flüssigkeit gelangte bei 102° F. ($31\frac{1}{2}$ R.)
 „zum Sieden; er brachte eine geringe Menge davon in den
 „leeren Raum eines Barometers, und fand, daß ihr Dampf
 „bei einer Temperatur von 62° F. ($13\frac{1}{3}$ R.) 12,75 Zoll
 „Quecksilber trug. Eben dies ist die Kraft des Wasserdampfes
 „bei 172° F. ($63\frac{1}{2}$ R.); nun sind diese beiden Temperaturen
 „um 40° F. ($17\frac{2}{3}$ R.) von den Siedepunkten des Aethers
 „und des Wassers, nämlich 102 und 212° F. ($31\frac{1}{2}$ u. 80 R.)
 „entfernt. Der Verfasser überzeugte sich von eben demselben
 „Verhältnisse bei andern Theilen der Scale unterhalb des
 „Siedepunkts: auch versicherte er sich von demselben bei den
 „Temperaturen über diesem Punkt vermittelst einer geboge-
 „nen Röhre, in deren kurzes Ende er einige Tropfen Aether
 „brachte, dessen Dampf eine mehr oder minder hohe Queck-
 „silbersäule in ihrem längeren Arme trug, je nachdem er

„dem Aether, durch Eintauchen des kurzen Arms in heißes Wasser, eine andere Temperatur gab. Er fand, daß der Aether bei 147° F. ($51\frac{1}{2}$ R.) eine Kraft von 64,75 Zoll Quecksilber hatte. Eben diese Kraft hat der Wasserdampf bei 257° F. (100° R.), einem Punkte, der um 45° F. (20° R.) vom Siedepunkte des Wassers, so wie der vorige um eben so viel vom Siedepunkte des Aethers entfernt ist.“

„Durch eine sinnreiche Anordnung des Apparats gelang es dem Verfasser, den Aetherdampf der Temperatur des siedenden Wassers auszusetzen: seine Kraft betrug alsdann 137,67 Zoll Quecksilber. Diese Temperatur (212° F. oder 80° R.) übertrifft um 110° F. ($48\frac{2}{3}$ R.) die Temperatur des siedenden Aethers. Nun trägt das Wasser bei 322° F. ($128\frac{2}{3}$ R.), das heißt, bei einer Temperatur von 110° F. ($48\frac{2}{3}$ R.) über seinen Siedepunkt 137,28 Zoll Quecksilber; folglich behauptet sich das angegebene Gesetz bei allen untersuchten Temperaturen.“

„Bei den Versuchen mit Weingeist fand der Verfasser, daß diese Kraft in gleichen Abständen vom Siedepunkt ein wenig größer war, als der Wasserdampf. Er findet den Grund dieser Abweichung in der Schwierigkeit, den Alkohol während des Versuchs auf einer gleichen Stufe der Rectifikation zu erhalten. Indessen beträgt die Verschiedenheit im Ganzen wenig über 2 Zoll, eine Größe, die noch innerhalb der Gränzen des bei dieser Art von Versuchen unvermeidlichen Irrthums liegt. Eben diese Schwierigkeit, die er bei den Versuchen mit dem Weingeist angetroffen hatte, zeigte sich noch stärker bei den Versuchen mit Ammonium.“

„Der salzsaure Kalk, der bei 230° F. (88° R.), also bei einer um 18° F. (8° R.) höheren Temperatur, als die Siedehitze des Wassers ist, zum Kochen kam, drückte, in die torricellische Leere gebracht, und nach und nach auf 55 , 65 , 70 und 95° F. ($10\frac{2}{3}$, $14\frac{2}{3}$, $16\frac{8}{9}$ und 28° R.) erhitzt, auf das Quecksilber mit einer jedesmaligen Kraft, die mit der vom Wasserdampfe bei gleichem Abstände von dem Siedepunkte des reinen Wassers geäußerten sehr gut zusammenstimmt.“

Die jetzt von mir beigebrachten Resultate, welche den regelmäßigen Gang aller tropfbaren und ausdehnbaren Flüssigkeiten bei der Zunahme ihrer Ausdehnbarkeit vermittelst des Wärmestoffs zeigen, belehren uns, daß die wechselseitige Einwirkung ihrer Grundtheilchen auf einander von dem Punkt an, wo man den Einfluß der Cohäsionskraft aufhören sieht, entweder gar keine Wirkung mehr äußert, oder bei allen gleichförmig wird. Die Ausdehnbarkeit wird bloß noch durch den Wärmestoff modificirt, welcher dadurch, daß er sich auf einerlei Stufe der Sättigung verbindet, ähnliche Wirkungen hervorbringen muß, wenn alle Ursachen, die ihm entgegen wirken, außer Thätigkeit sind.

238. Dalton hat noch eine andere Reihe von Erscheinungen untersucht: er hat die Ausdehnungen bestimmt, welche die Luft in Verührung mit einer tropfbaren Flüssigkeit nach der jedesmaligen ausdehnbaren Spannung der letzten erleidet. „Er bediente sich bei diesen Versuchen einer Art von Manometern aus geraden und cylindrischen Röhren, die an einem Ende zugeschmolzen waren, und $\frac{1}{4}$ Zoll Durchmesser im Lichten hatten. Sie waren in gleiche Theile eingetheilt:

„man brachte unten einen oder zwei Tropfen der zu versuchenden Flüssigkeit hinein, und ließ, nachdem man die Röhre wohl ausgetrocknet hatte, gemeine Luft, oder irgend ein anderes Gas hinein, und verschloß die Röhre durch eine Quecksilbersäule, die nach den Umständen von $\frac{1}{10}$ bis zu 30 Zoll lang war. Man tauchte hierauf das verschlossene Ende der Röhre in Wasser von einer bestimmten Temperatur, und beobachtete, vermöge der Bewegung des Quecksilbers, die Ausdehnung der Luftart nach dem Verhältniß dieser Temperatur.“

„Man hatte vorläufig die Ausdehnung der trocknen Luft bestimmt, und hier meldet der Verfasser im Vorbeigehen, daß nach Versuchen, wovon in einer folgenden Abhandlung die Rede seyn wird, die Ausdehnbarkeit bei allen ausdehnbaren Flüssigkeiten unter einerlei Umständen gleich, oder doch fast gleich ist. Tausend Theile von jeder Luftart nehmen einen Umfang von 1370 bis 1380 Theilen bei einer Temperatur-Erhöhung von 180° F. (80° R.) an, und diese Ausdehnung befolgt einen fast gleichförmigen Gang.“

„Folgendes ist die einfache Formel für die gemeinschaftliche Ausdehnung eines Gemisches aus Dampf und Luft, so wie sie sich aus allen Versuchen ergibt, die er zwischen dem Gefrier- und Siedepunkt angestellt hat.“

„Es sei der Raum, den ein trockenes Gas bei einer gegebenen Temperatur einnimmt = V ; p sei der Druck, den es erleidet, in Zollen Quecksilber ausgedrückt; f die ausdehnende Kraft des Dampfes einer tropfbaren Flüssigkeit bei eben derselben Temperatur und im leeren Raum: im Augenblicke

„der Mischung erfolgt eine Ausdehnung, und der von beiden Flüssigkeiten eingenommene Raum wird bald $= \frac{P}{p-f}$ *).“

„Wäre also z. B. bei der Vermischung von Luft- und Wasserdampf $p = 30$, und die Temperatur 180°F. ($= 65\frac{1}{2}^\circ \text{R.}$), so ist nach Dalton's Tabelle $f = 15$, folglich $\frac{P}{p-f} = \frac{30}{30-15}$

$= 2$, das heißt, der Umfang wird doppelt so groß wie vorher.“

„Ist die Temperatur 203°F. (76°R.) und daher $f = 25$, so wird er sechsmal größer.“

„Wenn $p = 60$ “ und $f = 30$ “ bei der Siedehitze des

*) Wenn trockne Luft, deren Ausdehnbarkeit p , deren Volumen 1 ist, mit Wasserdunst von gleicher Temperatur in Berührung kommt, so lagern sie sich nicht neben oder unter einander, sondern sie mischen sich vollkommen und gleichförmig durch den ganzen Raum. Nun sey der Raum, den beide einnehmen $1 + x$, so ist sowohl die Luft, als der Dunst, jedes in dem Raum $1 + x$ ausgedehnt. Vor der Mischung war der Raum der Luft $= 1$, nach derselben ist er $1 + x$; wäre der Dunst nicht da; so hätte die Luft nach dem Mariottischen Gesetz ihre Ausdehnbarkeit vermindert im Verhältniß $1 + x : 1$; war sie also vorher P , so wäre sie nun $\frac{P}{1+x}$. Was aber die Luft durch vermehrten Umfang an Expansivkraft verliert, ersetzt der Dunst, indem der Druck ($= p$) als gleichbleibend vorausgesetzt wird. Dalton's Versuche lehren aber, daß der durch den Dunst entstehende Zusatz an Expansivkraft in einem mit Luft erfüllten Raum, gerade so groß sey, als das Maximum der Expansivkraft des Dunstes bei derselben Temperatur im luftleeren Raum. Dieses Maximum hieße f , so ergibt sich die Gleichung $\frac{P}{1+x} + f = p$; also $\frac{P}{1+x} = p - f$, und der ganze Raum, den die Mischung einnimmt $1 + x = \frac{P}{p-f}$.

„Wassers, so wird der Raum $\frac{60}{60-30} = 2$, das heißt, das Wasser bringt unter einem Druck von 60 Zoll Quecksilber und bei der Siedehitze einen Dampf hervor, welcher den Umfang der Luft gerade verdoppelt.“

„Nimmt man Aether, und es wäre die Temperatur 70° F. ($16\frac{8}{9}^{\circ}$ R.) so wird $f = 15$, und nimmt man an, daß $p = 30$ ist, so wird in diesem Fall auch der Umfang der Luft doppelt so groß geworden seyn.“

239. Dalton untersucht die verschiedenen Meinungen, die man über die Verhältnisse zweier Gasarten, die zusammen einen Raum erfüllen, annehmen kann: folgendes ist die Darstellung seiner eigenen.

„Die Theile der einen Flüssigkeit können weder Anziehung noch Zurückstoßung gegen die Theile der andern äußern: das heißt, sie werden sich, dieser Meinung zufolge, nach den Gesetzen der elastischen Körper richten *).“

„Mischt man in diesem Fall zwei ausdehnnsame Flüssigkeiten, so werden sie sich so verbreiten, daß ihre vereinigten Kräfte dem Druck der Atmosphäre gleich kommen werden. Jede von beiden wird die andre nicht weiter hindern, sondern den Raum einnehmen, der zwischen den gleichartigen Theilchen leer gelassen ist: der gegen ein gegebenes Theilchen einer so gemischten Flüssigkeit geäußerte Druck wird ausschließlich von der zurückstoßenden Kraft der gleichartigen Theilchen herrühren.“

*) D. h. jede Flüssigkeit für sich wirkt gegen tropfbare und feste Massen, wie ein zusammengedrückter elastischer Körper; gegenseitig auf einander haben sie aber nach Dalton's Meinung gar keine Wirkung.

„Der Verfasser findet, daß diese Voraussetzung alle Schwierigkeiten hebe, wie sich Gasarten ohne Verbindung zusammen vermischen. Auf diese Weise vertragen sich alle Bestandtheile der Atmosphäre, das Sauerstoff- Stick- Wasserstoff- Kohlensäure Gas nebst dem Wasserdampf u. s. f. vermöge einer scheinbar paradoxen aber wirklichen Anlage nimmt jedes von ihnen den ganzen Raum ein, der für diese Flüssigkeiten inösgesammt bestimmt ist. Sie sind übrigens so dünn, daß der Raum, worin sie sich sämmtlich befinden, vom leeren Raum nicht sehr verschieden ist.“

„Außer dem Stick- und Sauerstoff-Gas, den beiden Hauptbestandtheilen der Atmosphäre, hält der Verfasser den Wasserdampf und die Kohlensäure für zwei andre der Luft stets beigemischte Theile. Er giebt für diese vier Substanzen folgende Verhältnismengen an.“

„Das Stickgas würde für sich allein 21,2 englische Zoll Quecksilber im Barometer tragen.“

„Das Sauerstoffgas würde etwa 7,8 tragen. Beide Gasarten ändern durch keinen bekannten Grad des Erkältens ihren luftförmigen Zustand.“

„Der Wasserdampf ist nach dem Verhältnisse der Temperatur in veränderlicher Menge vorhanden.“

240. Demnach äußern zwei ausdehnsame Flüssigkeiten von ungleicher Natur nicht mehr wechselseitige Einwirkung gegen einander, als wenn die eine in Beziehung auf die andre der leere Raum wäre: man sieht diejenige, welche den Raum zuerst einnimmt, nur als ein Hinderniß an, das man nur durch eine nicht genaue Vergleichung, wovon ich noch sprechen werde, kennen lernt, ohne daß sie auf die ausdehn-

same Kraft des Gas Einfluß habe, oder eine chemische Einwirkung äußere, und man gesteht diesem Hindernisse nur eine augenblickliche Wirklichkeit zu.

Deluc, dem man so wichtige und mühsame Untersuchungen über diesen Gegenstand verdankt, hatte anfangs alle Erscheinungen der Verdunstung bloß der Wirksamkeit des Feuers zugeschrieben: nachher nahm er eine der Kraft der Haarröhrchen ähnliche Kraft an, durch welche die Theilchen einer ausdehn samen Flüssigkeit zwischen die Theilchen einer andern gebracht würden, bis Wirkung und Gegenwirkung mit einander ins Gleichgewicht kämen *), wodurch in der That eine Verwandtschaftskraft bezeichnet wird; aber weder er, noch die Naturforscher, welche seine Meinung annahmen, hatten geglaubt, daß ein Gas in Rücksicht auf ein anderes als ohne alle mechanische Einwirkung, oder als ein bloßer leerer Raum angesehen werden könnte. Man muß also einer Meinung, die sich durch wohl aufgefaßte und sehr wichtige Resultate ein Ansehen verschaffen könnte, neue Beobachtungen entgegenstellen.

Ich bemerke zuvörderst, daß sich nach der von mir angenommenen Voraussetzung, daß nämlich der ausdehn same Dampf durch Einwirkung eines Gas die Eigenschaften einer permanenten Gasart annimmt, die eben angeführten Erscheinungen ganz natürlich erklären. Ich will als Beispiel den Fall annehmen, wo die tropfbare Flüssigkeit bei einer ausdehn samen Spannung von 15 und einem Drucke von 30, in einerlei Raum mit einer Luftmasse enthalten ist, und die ma-

*) Philos. Trans. 1793.

nometrischen Wirkungen hervorbringt (166), und wo das zusammengesetzte Gas nachher in den Zustand überginge, den es in der Atmosphäre unter einem Druck von 30, und stets in Berührung mit der tropfbaren Flüssigkeit annehmen würde: alsdann leidet die Luft im Manometer einen Druck von 45 Zollen, ihr Umfang muß sich also in dem Verhältnisse von 45 zu 30 vermindern, aber sich auch in eben demselben Verhältniß erweitern, wenn sie zu einem Druck von 30 übergeht: der ausdehnsame Dampf muß eine gleiche Ausdehnung erleiden, und eine verhältnißmäßige specifische Leichtigkeit annehmen; da aber der Raum durch die Ausdehnung der Luft vergrößert ist, so muß sich im Verhältniß mit dieser Vermehrung des Raums neuer Dampf bilden: diese drei Ursachen müssen zusammen gerade das Doppelte des Umfangs, den die Luft vorher einnahm, zum Resultat geben. In der That, wenn man in einen Raum, der eine Erweiterung zuläßt, trockene Luft von 30 Zoll Spannung bringt, nebst einer tropfbaren Flüssigkeit von 15 Zoll Spannung; so kann man sich vorstellen, (zu Folge des auf der Beobachtung beruhenden Grundsatzes, daß eine gleiche Menge des sich bildenden ausdehn samen Dampfes in einem leeren, oder in einem mit Luft erfüllten Raume vorhanden ist), daß der Dampf die Hälfte des Raumes einnehmen wird, worin die Luft enthalten war; er wird folglich die eine Hälfte der letzten herantreiben, diese ausgetriebene, und noch nicht mit Dampf gemischte Hälfte, wird sich aber gerade so wie die erste mit Dampf zu mischen fähig seyn; es wird sich also eine neue, der ersten gleiche, Menge Dampf bilden, und der Umfang wird sich, so wie es die Formel Dalton's fordert, vergrößern.

Indessen ist es, wie man bald sehen wird, nicht gleichgültig, ob man eine physische, mit den Eigenschaften, woher die Erscheinungen entspringen, übereinstimmige Hypothese einer andern vorzieht, die nur die Resultate der Erscheinungen darstellen kann: daher muß ich die Annahme untersuchen, worauf Dalton seine Erklärungen bauet.

1) Es ist keinesweges eine nothwendige Eigenschaft der Gasarten, daß sie ohne Einwirkung auf einander bleiben: treten nicht das salpetrichte und das Sauerstoffgas, das Ammonium- und das salzsaure Gas, das oxygenirte salzsaure und das wasserstoffhaltige geschwefelte oder geposphorte Gas in eine Verbindung mit einander, oder zersetzen sie sich nicht leicht durch ihre wechselseitige Einwirkung?

2) Das Wasserstoff- und Sauerstoff-Gas bilden unter gegebenen Umständen Wasser; das Sauerstoff- und Stickgas können ebenfalls die Salpetersäure erzeugen; allein man darf ihre wechselseitige Einwirkung, wodurch die Verbindung zu Stande kommt, nicht als eine Kraft betrachten, die erst in dem Augenblick entspringt, wo sie sich offenbart, sie hat lange vorher, ehe sie ihre Wirkung vollbringen konnte, schon vorhanden seyn, und sie hat allmählig bis dahin wachsen müssen, daß sie ein Uebergewicht erlangt hat.

3) Das Stickgas verhält sich mit dem Sauerstoffgas bei allen durch Temperatur-Wechsel und Druck veranlaßten Aenderungen ganz eben so, wie ein einziges, gleichartiges Gas: muß man zu einer Annahme seine Zuflucht nehmen, nach welcher eine so große Angleichheit der Wirkung vorausgesetzt werden muß, wovon man gar keine Spur findet?

4) Wenn ein Gas mit einem andern von einem sehr un-

gleichen specifischen Gewicht vermischt wird, wenn sich z. B. Wasserstoffgas über kohlensaurem Gas befindet; so wird die Mischung erst nach einigen Tagen gleichförmig: wäre jenes für die Kohlensäure nichts anderes, als ein bloßer leerer Raum, so müßte sich diese augenblicklich darin verbreiten: allein, sagt man, in dem Wasserstoffgas liegt ein Hinderniß, welches sie zu überwinden hat? ist dieses Hinderniß eine mechanische Kraft, so muß die Ausdehnbarkeit stärker, als sie, werden; aber dann müssen beide Gasarten fortfahren, mit ihrer Ausdehnbarkeit auf einander einzuwirken.

5) Wenn ein Gas einem sich bildenden Dampfe bloß solche Räume darbietet, die man als leer ansehen kann, und wenn es ihm nur einen ähnlichen Widerstand leistet, wie der Rießsand, der das Wasser durch seine Zwischenräume hindurch läßt; so wird es nur, wie man es behauptet, die Bildung des Dampfs verzögern, aber dadurch nicht seinen Umfang abändern können; und dennoch kommt der Umfang des Dampfs ganz zu dem seinigen hinzu. Man sagt alsdann, es dehne sich aus, weil es einen geringeren Theil des Drucks trage: hat dieses Theilen in einen und eben denselben Druck der Atmosphäre irgend eine Ähnlichkeit mit einer sonst bekannten physischen Eigenschaft? kann man sich eine ausdehnbare Substanz denken, die ihren Umfang mit dem Umfange einer andern vereinigt, und dennoch nicht mit ihrer ausdehnbaren Kraft auf dieselbe einwirkt?

241. Daß Dalton die chemische Verwandtschaft zwischen den Gas-Arten verwirft, kommt daher, weil bei der Wirksamkeit der Verwandtschaft wechselseitige Durchdringung, Entbindung von Wärmestoff, Ver-

änderung

Änderung in den Dichtigkeiten, statt findet, und die Erscheinungen wesentlich von denen bei der bloßen Mischung verschieden sind *).

Man kann diese Wirkungen der Verwandtschaft nicht leugnen, so fern sie zu ihrer Hervorbringung kräftig genug ist, oder so fern ihre Folgen nicht durch entgegengesetzte versteckt werden; aber es ereignet sich oft, daß ihre Wirksamkeit zu schwach ist, um eine Veränderung im Umfange oder in der Temperatur hervorzubringen, oder oft lassen kräftigere Ursachen nur die entgegengesetzten Folgen zum Vorschein kommen.

Daß an der Oberfläche einer Metallmasse hangende Quecksilber äußert wohl eine Wirksamkeit, und dennoch bringt es keine Aenderung des Umfangs hervor: widerstände ihm die Cohäsionskraft nicht, so würde es, vermöge eben derselben Kraft, vermöge deren es jetzt an der Oberfläche hängt, das Metall ganz auflösen.

Ein Salz löset sich im Wasser nur vermittelt einer chemischen Wirksamkeit auf, aber dabei erfolgt keinesweges eine Verringerung, sondern vielmehr eine Erweiterung des Umfangs, und Wärmestoff wird nicht dabei entbunden, sondern verschluckt (142).

*) Wechselseitiges Durchdringen findet bei der bloßen Auflösung zweier Gasarten in einander, unstreitig statt; aber die übrigen hier erwähnten Wirkungen einer kraftvollen Verwandtschaft, zeigen sich allerdings entweder gar nicht, oder nicht merklich; welches indessen, wie Berthollet sehr richtig behauptet, uns nicht berechtigt, das Daseyn der Affinität zu läugnen.

Diese Auflösung eines Salzes hat sehr auffallende Aehnlichkeiten mit der Auflösung eines tropfbaren Körpers in der Luft: bei einer gegebenen Temperatur kann nur eine bestimmte Menge Wasser aufgelöst gehalten werden: verringert man die Menge, und dadurch den Umfang des Wassers, so setzt sich ein mit dieser Verringerung im Verhältniß stehender Theil des Salzes ab; die Cohäsions-Kraft bewirkt alsdann eben dasselbe, was bei der Auflösung eines tropfbaren Körpers in einem Gas die Neigung zur Tropfbarkeit bewirkt: auch die Wärme bringt bei beiden Arten der Auflösung ähnliche Erscheinungen hervor: die von Leroi angestellte Vergleichung zwischen diesen Auflösungen wäre ganz richtig gewesen, wenn er dabei, wie Saussüre gethan hat, die Gasform, welche der tropfbare Körper beim Uebergange in den Dampf-Zustand annimmt, in Betrachtung gezogen hätte.

242. Dalton bestreitet die Behauptung Lavoisier's, daß bloß der Druck der Atmosphäre das Wasser bei der gewöhnlichen Temperatur tropfbar erhält. „Wenn man,“ sagt er, „auf einmahl den luftigen Theil der Atmosphäre vernichtete, und bloß den wässerigen übrig ließe, so würde sich dieser wenig vermehren, weil er schon in der Luft fast in der größten Menge vorhanden ist, welche die Temperatur hervorzubringen und zu unterhalten vermag; nur würde die Verdampfung durch die Wegnahme dieses Hindernisses beschleunigt, nicht aber die absolute Menge des Dampfs merklich vermehrt werden.“

„Diese Vorstellung, daß der Druck das Verdampfen der tropfbaren Körper hindert, eine Vorstellung, die bei den neuern Physikern für ein Axiom gilt, hat vielleicht mehr Irr-

„thum und Verwirrung in der Wissenschaft veranlaßt, als „irgend eine andre eben so grundlose Meinung.“

Diese Bemerkung Dalton's scheint mir nicht gerecht, und ich glaube, daß er wohl durch seine Meinung zu einer falschen Vorstellungsart über die Dampfmenge verleitet worden ist, die sich bei der Vernichtung der Atmosphäre bildet, und die sich in ihr auflösen kann.

Lavoisier bemerkt bei der Untersuchung über die Folgen des Drucks der Atmosphäre, im Gegensatz gegen die Wirksamkeit der Wärme, daß sich ohne denselben die Theilchen unbestimmt weit von einander entfernen, und durch nichts in ihrer wechselseitigen Entfernung beschränkt werden würden, außer durch ihr eigenes Gewicht, welches sie wieder sammeln würde, um daraus eine Atmosphäre zu bilden *).

Er beschreibt hierauf die Beobachtungen, die er mit Laplace über die Verdunstung des Aethers und des Alkohols im leeren Raum und über die mit der Temperatur zunehmende ausdehnssame Kraft des Dampfes angestellt hat, wodurch die tropfbare Flüssigkeit zu einer ausdehnssamen wird, sobald ihre Spannung den Druck der Atmosphäre überwiegt: ich sehe in diesen Vorstellungen nichts, das nicht den Erscheinungen gemäß wäre.

In der That, wenn man bei gehindertem Zugange der Luft eine Destillation verrichtet, und dabei durch Abkühlung der Vorlage den Widerstand des ausdehnssamen Dampfes größtentheils aufhebt, der eben deshalb sich wieder hervorzu- bringen und zu verdichten fortfährt; so bestätigt man dadurch

*) *Traité élém. de Chim. Ire part. p. 8.*

den Grundsatz, daß die tropfbaren Körper ohne den Druck der luftigen oder der sich bildenden Atmosphäre in den ausdehnensamen Zustand übergehen würden.

Die Beobachtung hat gezeigt, daß die Menge des ausdehnensamen Dampfs im leeren, oder in eben demselben von einer mit Feuchtigkeit gesättigten Luft angefüllten Raum, bei einerlei Temperatur gleich groß ist: hieraus muß man schließen, daß die Menge von ausdehnensamen Dampf, welche sich in der Atmosphäre bildet, nicht gleich seyn würde derjenigen, die bei der Vernichtung der Atmosphäre hervorgebracht werden würde. Im ersten Fall würde, einen gleichförmigen Grad der Temperatur vorausgesetzt, die in einem gleich großen Raum im obern oder im untern Theile der Atmosphäre enthaltene Menge von Wasser, unabhängig von den Ungleichheiten des Druckes, einerlei seyn, wenigstens würde dies so lange Statt finden, bis die chemische Wirksamkeit der Luft schwächer geworden wäre, als die von dem Gewichte des Dampfes selbst herrührende Wirkung. Die Verringerung des Druckes würde nur auf die Luftmenge Einfluß haben, diese würde dadurch verringert werden, aber die Menge des ausdehnensamen Dampfes würde dieselbe bleiben: so würde ein Kubikfuß Luft bei einem Druck von 14 Zoll nur halb so viel Luft enthalten, als bei einem Druck von 28 Zoll; aber die Wassermenge würde, bei derselben Temperatur und bei derselben Stufe der Sättigung, einerlei bleiben: hieraus folgt, daß die von dem Wechsel der Feuchtigkeit in der Atmosphäre herrührenden Veränderungen des Barometers weit beträchtlicher seyn können, als Saussure S. 228, und Deluc *) geglaubt haben.

*) Ann. de Chim. Tom. VIII.

Im zweiten Fall könnte sich nur eine durch ihre Schwere bestimmte Menge von Dampf bilden: so könnte, bei einer Temperatur von 10 Grad, die im ganzen Raum der Atmosphäre verbreitete Menge von Dampf nicht mehr, als so viel betragen, daß sie mit 0,4 Zoll Quecksilber gleich schwer wäre.

Da jede Gas-Art eine gleiche Menge Wasser aufgelöst halten kann, und da sich diese Menge nach ihrem Umfange und nach ihrer Temperatur richtet; so kann der Zustand der Trockenheit oder Feuchtigkeit, in den Gas-Arten von geringem specifischen Gewicht, beträchtliche Veränderungen bewirken: wenn z. B. das Wasserstoffgas bei einer Temperatur von 10 Grad mit Feuchtigkeit gesättigt ist; so macht das darin aufgelöst gehaltene Wasser fast den zehnten, und bei 16 Grad beinahe den sechsten Theil desselben aus.

Z u s a t z d e s H e r a u s g e b e r s .

(zu S. 242.)

Anstatt den Vortrag des Originals durch eingeschobene Anmerkungen zu unterbrechen, sei es mir erlaubt, meine Ansicht über den Gegenstand der Streitfrage zusammenhängend darzulegen. Man denke sich einen Weltkörper, der kein Luftmeer, wohl aber ein Meer von tropfbarer Flüssigkeit um sich hätte; die Frage ist, ob dieses lehte sich ganz in ausdehnnsamen Dunst verwandeln würde? Der Erfolg würde abhängen, theils von der Temperatur, welche wir diesem Weltkörper geben, theils von der Menge der vorhandenen tropfbaren Flüssigkeit.

Diese Flüssigkeit sey Wasser, und die Temperatur derselben überall 40° R. (oder 122° F.), wo nach Dalton das Maximum der Expansivkraft des Dunstes $3\frac{5}{5}$ Zoll Quecksilberdruck gleich ist. Unter diesen Voraussetzungen wird sich so lange ein Dunstkreis bilden, bis er auf die Oberfläche des Wassers durch sein Gewicht einen Druck von $3\frac{1}{2}$ Zoll ausübt. Dann wird die Verdunstung

aufhören, und alles noch vorhandene Wasser wird tropfbar bleiben. In der entstandenen Dunstschicht aber wird die Dichtigkeit von unten nach oben abnehmen, wie die Aerometrie lehrt, nach dem Gesetz einer geometrischen Reihe, vorausgesetzt, daß die Temperatur in allen Höhen dieselbe wäre. Enthielte aber das Wassermeer dieses Weltkörpers so wenig Wasser, daß es, in einer gleichförmigen Schicht über denselben verbreitet, noch keinen Druck von $\frac{3}{5}$ Zoll Quecksilberdruck hervorbrächte (wenn z. B. seine ganze Höhe nur 42 Zoll betrüge); so ist klar, daß alles Wasser verdunstet würde.

Setzen wir die Temperatur 80° R. (212° F.), so wird die Verdunstung so lange fortgehen, bis der Dampf einen Druck von 30 Zollen ausübt. Betrüge die Höhe des Wassers vor der Verdunstung weniger als 420 Zoll, so würde alles Wasser verdunstet; betrüge sie mehr, so würde ein Theil tropfbar bleiben.

Setzen wir die Temperatur noch höher z. B. 96° R. (248° F.), wo das Maximum der Expansivkraft nach Dalton etwas über 56 Zoll beträgt, so würde die Verdunstung fortschreiten, bis das Gewicht des Dampfes den eben gedachten Druck ausübte. Wäre vor der Verdunstung die Höhe des Wassers unter 784 Zoll, so würde alles Wasser verdunstet, wäre sie größer, so würde auch jetzt noch ein Theil tropfbar bleiben.

Man sieht leicht, daß diese Schlüsse auch auf jede noch höhere Temperatur angewendet werden können, und daß daher auf einem Weltkörper dessen Temperatur die Glühhitze wäre, dennoch ein Meer von tropfbarem (glühend-) Wasser vorhanden seyn könnte, wenn nur vor der Entstehung des Dampfes die Menge des vorhandenen hinlänglich groß gedacht wird. Dann wie groß auch das Maximum der Expansivkraft des Dampfes in der Glühhitze seyn möchte (beispielsweise nehme man an, sie betrüge 1000 Fuß Quecksilberdruck, oder 14000 Fuß Wasserdruck), so ist klar, daß die Verdunstung nur so lange fortschreiten könne, bis der gesammte Dampf einen Druck hervorbrächte, der diesem Maximum gleich wäre. (Hätte also in dem obigen Beispiel das Meer vor der Verdunstung 20000 Fuß Tiefe gehabt, so würde nach vollendeter Verdunstung noch 6000 Fuß tropfbares Wasser übrig bleiben.)

Wäre aber der Weltkörper, von dem wir reden, mit Luft umgeben, so fragt sich, was dann geschehen würde. Ist der Satz uneingeschränkt richtig, daß die Verdunstung vollkommen dieselbe sei, es befinde sich leerer Raum, oder Luft über dem Wasser, so scheint es, auf den ersten Blick, daß dieser Umstand in den obigen Schlüssen nicht die geringste Abänderung machen könne; und nimmt man Dalton's sonderbare Hypothese an, daß Luft und Dunst eines gegen das andere leerer Raum sei, so scheint es nicht bloß, sondern es verhält sich wirklich so. Aber Berthollet und andere Naturforscher haben dieser Hypothese schon so triftige Gründe entgegen gesetzt, daß man sie als völlig unhaltbar verwerfen muß. Räumt man auch ein, daß die Entstehung des Dunstes lediglich eine Wirkung der Wärme, ohne alle Mitwirkung einer Affinität sei, so ist doch die Vermischung des Dunstes mit der Luft zu einer gleichförmigen Masse, eine wahre Auflösung, eine wahre Wirkung einer chemischen Affinität. Dies erwogen, so begreift man, daß ein Luftkreis um den Weltkörper zwar nicht die Menge des entstehenden Dunstes, aber wohl die Höhe, zu welcher es sich erheben kann, beträchtlich abändern würde. Denn hätte der Luftkreis überall gleiche Temperatur, so würde er sich in gleichförmiger Mischung mit derselben bis zu der äußersten Höhe des Luftkreises erheben. Auf unserem Erdkörper verhält es sich anders: denn da die Wärme im Luftkreise von unten nach oben sehr schnell abnimmt, so müssen die obern Theile des Luftkreises verhältnißmäßig weit weniger Wasserdunst enthalten, als die untern.

War also Lavoisier's Meinung, wie es aus seinen Ausdrücken hervorzugehen scheint, daß der Druck eines Luftkreises die nothwendige Bedingung des tropfbaren Zustandes sei, so scheint dies allerdings nach unseren gegenwärtigen Kenntnissen von den Gesetzen der Verdunstung unrichtig, da die Menge des bei jeder Temperatur entstehenden Dunstes vom Luftdruck ganz unabhängig zu seyn scheint. Demohngeachtet kann man nicht sagen, daß der Luftdruck gar keinen Einfluß auf die Verdunstung habe. Er verzögert nicht nur, wie Dalton selbst einzuräumen genöthigt ist, die Entstehung des Dunstes, sondern er

bringt auch die Erscheinungen jenes heftigen Verdunstens, das wir Sieden nennen, hervor. Ist nämlich der Luftdruck größer als die innere Spannung der Flüssigkeit, (d. h. als das Bestreben ausdehnungsfähig zu werden), so geschieht die Verdunstung nur an der Oberfläche und unsichtbar. Wird aber die Spannung nur um das geringste größer als der Luftdruck, so erfolgt der Uebergang in allen Punkten der Wassermasse, d. h. sie siedet.

Die eigentliche Bedingung des tropfbaren Zustandes ist allerdings ein äußerer Druck: denn ohne denselben würde die größte tropfbare Masse, bei der niedrigsten Temperatur sich in Dampf auflösen. Dieser Druck kann hervorgebracht werden durch feste, tropfbare oder ausdehnungsfähige Körper. Vom ersten Fall giebt der Papinianische Topf ein Beispiel, wo das Wasser weit über die Siedhitze seine Tropfbarkeit erhält; und, wer weiß, ob nicht in vulcanischen Klüften (z. B. auf Island) gesperrtes Wasser bis zur Glühe erhitzt werden könne. Vom zweiten Fall hat man ein Beispiel, wenn man fettes Oel auf Wasser gießt, wodurch die unmerkliche Verdunstung aufgehalten wird, und selbst das Sieden bei 80° verhindert werden würde, wenn man der Oelschicht eine beträchtliche Höhe gäbe. In diesen beiden Fällen scheint jeder Körper, von welcher materiellen Beschaffenheit er auch sei, durch seinen Druck die Verdunstung aufhalten zu können. Ruht hingegen der Druck von einer ausdehnungsfähigen Flüssigkeit her, so ist es gewiß sehr merkwürdig, daß nur ein mit der tropfbaren Flüssigkeit gleichartiger Dampf, und dieser nur, wenn er bei jeder Temperatur eine gewisse Größe erreicht hat, der Verdunstung Grenzen setzt. Ein neuer Beweis, daß man bei analogischen Fällen, von festen und tropfbaren Körpern, auf ausdehnungsfähige sehr behutsam seyn müsse.

F.

243. Auf dem Vermögen der Gas-Arten, das Wasser aufzulösen, beruht die Verdunstung: ein trockener Luftraum nimmt, um sich zu sättigen, eben so viel Wasser in sich auf, als ein leerer: die Luft nimmt dadurch um eben so viel an

Spannung zu, als der Dampf davon besitzt: der einzige Unterschied liegt darin, daß die Verdunstung im leeren Raum schneller vor sich gehen würde; aber sie würde dann auch aufhören, so bald der gebildete Dampf zu der Spannung gelangt wäre, die er bei einer bestimmten Temperatur nicht überschreiten kann, da die Luft hingegen, durch ihre Erneuerung dem Wasser neue Räume zum Erfüllen darbietet. Die ganze Wirkung des Verdunstens ist also in der Luft weit größer, und zwar desto mehr, je weiter sie sich von dem Grade der Sättigung entfernt, und je erhitzter sie ist: so lange die Umstände unverändert bleiben, müssen die verdunstenden Mengen der tropfbaren Flüssigkeit, wie man sieht, der durch die Temperatur bestimmten Spannung proportional seyn. Dalton hat nicht nur durch äußerst merkwürdige Versuche dieses Verhältniß zwischen der bei verschiedenen Temperaturgraden verdunstenden Menge einer tropfbaren Flüssigkeit, und zwischen ihrer Spannung bei diesen Temperaturen, bestätigt; sondern er hat auch gezeigt, daß die tropfbaren Flüssigkeiten, wie Wasser, Aether und Alkohol unter einander in dieser Rücksicht nur nach dem Abstände ungleich sind, in welchem sich jede von dem ihr eigenthümlichen Siedepunkte befand: bei gleichem Abstände von diesem Punkte verdunstet also jede tropfbare Flüssigkeit in gleicher Menge.

Wenn das Wasser einmal bis zum Sieden gekommen ist; so vermischt sich sein Dampf, so lange er seine Temperatur behält, mit der Luft eben so, wie ein Gas: aber er nimmt entweder bei gleichbleibender Temperatur durch Vermehrung des Drucks, oder bei gleichbleibendem Druck durch Erkaltung, den tropfbaren Zustand wieder an.

Dalton hat gefunden, daß bei einer auf dem kleinstmöglichen zum Sieden erforderlichen Grade erhaltenen Wärme, die dadurch hervorgebrachte Verdampfung vermittlest der Bewegung der Luft vermehrt werden konnte: dieses zeigt, daß die Luft alsdann, außer dem Verdampfen noch vermöge ihrer auflösenden Kraft einwirken konnte, und daß folglich das Resultat aus Verdunstung und Verdampfung zusammengesetzt ist; aber es ist wahrscheinlich, daß die Luft bei einem starken Sieden bei ihrer Berührung nichts weiter bewirken kann, und daß der Erfolg alsdann gänzlich von der Verdampfung herrührt.

244. Die Destillation nimmt, nach der jedesmaligen Temperatur, an den Wirkungen der Verdunstung oder der Verdampfung Theil.

Wenn die destillierte tropfbare Flüssigkeit im Sieden ist; so bildet sich Dampf: ist die Spannung dem Druck der Atmosphäre gleich geworden, so treibt er die in der Vorlage befindliche Luft heraus, und indem er sich durch die Kälte verdichtet, macht er neuem Dampfe Platz.

Ist die Wärme unterhalb der Siedehitze, so erhält der tropfbare Körper keine hinlängliche Spannung, um dem Druck der Atmosphäre das Gleichgewicht zu halten: wenn also die Destillation nicht in einem luftleeren Raum vorgeht, so nimmt die Luft den entstehenden Dampf auf; damit nun einige Destillation vorgehen könne, so muß eine Strömung statt finden: die Luft, welche durch den hinzugekommenen Dampf eine größere Spannung bekommt, wird sich ausdehnen, und die ohne Dampf gebliebene Luft vor sich her treiben: es wird eine Strömung entstehen, vermöge deren die Luft, welche beim

Erkalten einen Theil ihres Dampfes fahren lassen muß, wieder zurückkehren wird, wie wir eine ähnliche Strömung bei der Auflösung der Salze gefunden haben (228).

Fontana hat merkwürdige Versuche bekannt gemacht, aus denen sich ergibt, daß entweder die Austreibung der Luft, oder der Kreislauf derjenigen, welche die Dämpfe aufgelöst hält, eine nothwendige Bedingung der Destillation, selbst bei der Hitze des Siedens ist, welches alsdann nicht statt findet *)

Er hat zwei Gefäße, durch eine angeschmolzene Röhre mit einander verbunden, in das eine Wasser gethan, und es hernach lange Zeit die Siedehitze aushalten lassen, aber es ist keine Destillation erfolgt. Aether, welcher vier und zwanzig Stunden lang bei einer Wärme von 50 Grad Reaumur gehalten wurde, indem das andre Gefäß mit Eis umgeben war, ist ebenfalls nicht destillirt worden. Der Druck, der aus der ersten Wirkung des sich auflösenden Dampfes erfolgt, hindert das Entstehen alles folgenden: wäre der Raum aber luftleer, so würde die Destillation, wie Saussüre bemerkt, bei der niedrigsten Temperatur statt finden.

Fontana schließt aus seinen Versuchen, daß die Verdunstung nicht von der bloßen Einwirkung des Feuers auf eine tropfbare Flüssigkeit herrührt; denn wenn es sich so verhielte, so würde das Wasser, auch eingeschlossen, durch die Luft hindurchgehn, so wie es alle übrigen Körper thun würden, die irgend ein Stoß gegen diese Flüssigkeit triebe.

*) Journ. de Phys. 1779.

Dalton behauptet: „die Gegenwart der Atmosphäre
 „sey ein Hinderniß, nicht für die Bildung, wohl aber für die
 „Verbreitung des Dampfs, welche sonst augenblicklich, wie
 „im leeren Raume, statt finden würde, wenn ihr nicht die
 „Lufttheilchen durch ihre Trägheit entgegenstrebten. Dieses
 „Hinderniß wird in dem Verhältnisse, wie die absolute Kraft
 „des Dampfes wächst, geschwächt: es rührt nicht von dem
 „Druck oder Gewicht der Atmosphäre her, wie man bis jetzt
 „angenommen hat; denn in diesem Falle müßte unterhalb der
 „Siedehitze gar kein Dampf sich bilden können; sondern der
 „Dampf wird dadurch nur auf eine ähnliche Art aufgehalten,
 „wie ein Wasserstrom, der durch Kießsand hindurch abfließt.“

Der Herausgeber *), dessen schon längst bekannte Mei-
 nung Dalton in diesem Punkte angenommen hat, setzt
 hinzu: „die Vergleichung würde noch treffender, wenn man
 „sich Wasser denkt, das durch eine Schicht Sand hindurch
 „aufwärts steigt, um seine ursprüngliche Höhe zu erreichen:
 „der Druck dieses Sandes wird gänzlich durch seine Grund-
 „fläche getragen, und das beim Aufsteigen in den angetroffe-
 „nen Zwischenräumen sich verbreitende Wasser erleidet davon gar
 „nichts: es wird in seinem Steigen bloß in so fern gehindert, als
 „es mehr oder weniger Platz bei seinem Eindringen antrifft.“

Bei den Versuchen Fontana's nimmt der Sand **) den ganzen Raum ein: der Dampf wird nicht nur in seiner Verbreitung, sondern in seiner Entstehung gehindert.

*) der Bibliot. Britann.

**) Es ist wohl kaum nöthig zu bemerken, daß der Sand (gravier) hier nichts anders ist, als die Luft, die in Fontana's Versuchen die Destillation gänzlich verhinderte.

Kann man die Art, wie harte und unbiegsame Theile dem Durchgange einer tropfbaren Flüssigkeit im Wege stehen, die sich nicht zusammendrücken läßt, mit dem von ausdehnnsamen Theilchen herrührenden Hindernisse vergleichen? Muß dieses gegenseitige Hindern nicht der ausdehnnsamen Kraft in beiden entgegenstreben? eben deshalb kann eine ausdehnnsame Flüssigkeit niemals für die andere dem bloßen leeren Raume gleich seyn, und es ist eine willkürliche Voraussetzung, daß sie sich in den gemeinschaftlichen Druck theilen.

Wenn sich ein Gas in den Zwischenräumen eines andern wie im leeren Raum verbreitete, so würde keine Vermehrung des Umfanges erfolgen, wenn sich Wasser- oder Aetherdampf mit der Luft verbindet; aber sie erfolgt wirklich im Verhältniß mit der hinzugekommenen Menge von Dampf: die feuchte Luft müßte dann specifisch schwerer als die trockene seyn, sie ist aber, wie schon Newton bemerkt hatte, specifisch leichter. Eine Tafel, auf welcher Dalton hat vorstellig machen wollen, wie gasförmige Theilchen von ungleicher Art einerlei Raum einnehmen könnten, ist also ein bloßes Gemälde der Einbildungskraft.

245. Alle tropfbaren Körper besitzen die Eigenschaft, sich in der Luft aufzulösen, alle haben eine mehr oder minder große Spannung im leeren Raum; aber die Erscheinungen werden anders, wenn zwei tropfbare Körper gegenseitig auf einander einwirken, sie mögen sich nun beide im tropfbaren, oder einer von ihnen mag sich im dampfförmigen Zustande befinden.

Die concentrirte Schwefelsäure scheint sich nicht in der feuchten Luft aufzulösen; aber sie reißt die Feuchtigkeit an sich,

und der Antheil, den sie aufnimmt, hängt ab von der Kraft, mit welcher sie selbst, und die Luft, das Wasser anzieht: diese beiden Kräfte können im Gleichgewicht stehn, allein es wird durch einen geringen Unterschied der Temperatur wieder gestört; so daß die Säure, die bei der einen Temperatur Wasser annimmt, bei einer andern es wieder abgibt. - Es scheint, als wenn die Schwefelsäure nur, wenn sie sehr concentrirt, und die Luft sehr trocken ist, durch ihre Spannung auf diese wirken, und sich nach dem Verhältniß derselben in der Luft auflösen könnte *).

Eine ähnliche Erscheinung findet statt, wenn man zwei ungleich verdampfbare Körper, z. B. Wasser und Schwefelsäure der Destillation unterwirft. Ist das Wasser in großer Verhältnismenge vorhanden; so geht es Anfangs allein beim Destilliren über, doch in geringerer Menge, als wenn es durch gar nichts zurückgehalten würde: seine Spannung ist in dem Maasse, wie die Schwefelsäure darauf einwirkt, verringert: es ist weiter von seinem Siedepunkt entfernt, wie es sich nach den oben angeführten Versuchen Dalton's mit dem salzsäuren Kalke verhielt. Endlich gelangt man auf einen Punkt, wo die durch die Hitze in der Schwefelsäure selbst bewirkte Spannung stärker wird, als ihr Bestreben das Wasser an sich zu halten: alsdann theilt ihm dieses von seiner Flüchtigkeit etwas mit, und bringt eine der vorigen entgegengesetzte Wirkung hervor: die Schwefelsäure geht nun bei einer bestimmten

*) Bekanntlich kößt nur die concentrirteste Schwefelsäure, wie man sie aus sehr ausgetrocknetem Vitriol destillirt, sichtbare Dämpfe, schon bei gewöhnlicher Temperatur aus. J.

Temperatur in größerer Menge über, als wenn sie wasserfrei gewesen wäre.

Dieser Erfolg der gegenseitigen Einwirkung zweier tropfbaren Flüssigkeiten zeigt sich ebenfalls, wenn man zwei tropfbare ungleich verdampfbare Flüssigkeiten in den leeren Raum des Barometers bringt: eine Mischung von Aether und Alkohol bringt das Quecksilber weniger zum Fallen, als der Aether allein.

Wenn man demnach eine Mischung von Aether und Alkohol der Destillation unterwirft, so bedarf es einer höheren Temperatur, um eben die Wirkung auf den Aether hervorzu- bringen, als wenn er allein wäre: so bald er beim Destilliren übergeht, erlaubt sein Dampf nicht nur dem Alkohol seinen Theil dazu nach dem Verhältnisse seiner Spannung mitzugeben: sondern er erniedrigt auch seinen Siedepunkt, und die mit ihm übergehende Menge von Alkohol ist größer, als sie seyn würde, wenn er sich allein nach der bei dieser Temperatur ihm zukommenden Spannung richtete: hieraus folgt, daß man durch die Destillation keinen von Alkohol durchaus freien Aether erhalten kann, wenn man nicht eine Substanz hinzuthut, deren Einwirkung den Alkohol zurückzuhalten vermag.

Dies bewirkt man vermittelst des Wassers, welches nur eine sehr geringe Einwirkung auf den Aether, aber eine kräftigere auf den Alkohol äußert. Daher rührt es, daß die Spannung des im barometrischen leeren Raum befindlichen gemeinen, das heißt, noch Alkohol (oder eine ihn selbst an Auflöslichkeit im Wasser übertreffende tropfbare Flüssigkeit) enthaltenden Aethers dadurch verstärkt wird, wenn man ein wenig Wasser dazu bringt, eben so, als wenn man zu der Wasser

in sich enthaltenden Schwefelsäure ein Alkali hinzuthäte. Auf diese Weise stellt eine feuerbeständige Grundlage die Ausdehnbarkeit einer flüchtigen wieder her, wenn sie mit ihr ihre Einwirkung auf eine Säure theilt (150).

Man hatte diese Einwirkung des Wassers auf den Aether als eine mit den Gesetzen für die Ausdehnung der Dämpfe unvereinbare Erscheinung dargestellt *); Gay Lussac aber, den ich zur Untersuchung dieses Gegenstandes aufforderte, hat denselben leicht ins Klare gebracht, und die Resultate seiner Versuche in einer Anmerkung angegeben, die ich unten beifüge. (Anmerkung XVII.)

Zweites Kapitel.

Von den Bestandtheilen der atmosphärischen Luft.

246. Die Luft trägt durch die Verbindungen, welche sie eingeht, zu einer so großen Anzahl chemischer Erscheinungen bei, daß es wichtig ist, von den Theilen woraus sie besteht, von den Verhältnismengen, worin ihre Bestandtheile sowohl im natürlichen Zustande, als bei den mancherlei Producten chemischer Operationen vorhanden sind, und von den Methoden, wodurch man diese Verhältnismengen ausmittelt, eine richtige und genaue Vorstellung zu haben.

Das Sauerstoff- und das Stickgas, woraus die Atmosphäre besteht, äußern nur diejenige Einwirkung auf einander, wodurch

*) Ann. de Chimie, tom. XLIII.

wodurch die, von mir bei den ausdehn samen Flüssigkeiten beson-
ders mit dem Namen der Auflösung bezeichnete, Art der Ver-
bindung entsteht, wodurch der Anfang, den jede Gasart für
sich haben würde, gar nicht verändert wird.

Diese Einwirkung ist hinlänglich, um den Widerstand
des specifischen Gewichts zu überwältigen; so daß eine aus-
dehn same Flüssigkeit, die aus zweien sich gegenseitig auflösen-
den Gasarten entsteht, ein gleichförmiges, durch die Verhält-
nißmengen beider Gasarten, und durch den bei einer gegebenen
Temperatur von ihnen zu erleidenden Druck, bestimmtes speci-
fisches Gewicht annimmt: daher rührt es, daß die atmos-
phärische Luft, selbst auf dem Gipfel des Montblanc noch
Kohlensäure *) und vielleicht in eben so großer Verhältniß-
menge als an der Merresfläche enthält. Indessen mag die
Ungleichheit des specifischen Gewichts die Mengen, welche sich
einander auflösen können, verringern; dadurch würde sich die
größere Verhältnißmenge von Stickgas erklären, die man nach
Caussüre's Beobachtung auf hohen Berggipfeln antrifft:
allein man kann über die Beobachtung dieses berühmten Na-
turforschers, wegen der geringeren Genauigkeit der damals
als unbedenklich angenommenen eudiometrischen Mittel, noch
einigen Zweifel hegen, und sein Sohn, der ihm mit so vielem
Glück auf seiner Bahn folgt, hat mir durch später von ihm
angestellte Beobachtungen diesen Zweifel bestärkt: außerdem
waren die angegebenen Ungleichheiten sehr klein, beruheten
auf einer kleinen Anzahl von Beobachtungen, die nicht einmal
gleich ausgefallen waren, und man fand ähnliche Ungleich-

*) Voyage dans les Alpes, tome VIII. edit. in 8°.

heiten zwischen der Luft bei Genf und in den Ebenen Piemonts; nun werden wir aber in der Folge sehen, wie zweifelhaft diese zuletzt erwähnte Ungleichheit ist.

Die Luft wirkt, bei den bloßen Auflösungen des Wassers und der übrigen tropfbaren Flüssigkeiten in derselben, auf den Dampf eben so wie auf ein Gas, ohne selbst in ihren Verhältnismengen eine Aenderung zu erleiden; aber das Wasser, welches mit einer weit beträchtlicheren Masse wirkt, scheint die Luft, die es auflöst, zum Theil zu zerlegen: denn es schwängert sich, wenn es frei der Atmosphäre ausgesetzt wird, mit einer reineren, oder mit einer solchen Luft, worin der Sauerstoff in größerer Verhältnismenge, als in der Atmosphäre vorhanden ist, und wenn es Stickgas in sich aufgelöst hält, so läßt es einen Theil davon fahren, und nimmt Sauerstoffgas an dessen Stelle auf: daher kommt es, daß Sauerstoffgas verdirbt, wenn es lange über einer beträchtlichen Menge Wasser steht, wenn es nicht etwa durch das Licht genöthigt wird, seinen ausdehnbaren Zustand beizubehalten, oder wieder anzunehmen *).

247. Es giebt Substanzen, die eine weit mächtigere Einwirkung auf das Sauerstoffgas äußern, und sowohl die Kraft seiner Ausdehnbarkeit, als die Wirksamkeit des Stickgas überwinden, um innige Verbindungen mit ihm einzugehn.

*) Gay Lussac, und A. von Humboldt haben nach der Zeit sehr interessante Versuche über diese Gegenstände angestellt. Man sehe das Journal de Physique von la Metterie, Tom. 60., und Gehlens neues chem. Journal, B. 5. St. 1. pag. 45.

Dieser Eigenschaft mehrerer Substanzen, der Atmosphäre das Sauerstoffgas zu entziehen, und das Stickgas im ausdehn-
samen Zustande übrig zu lassen, hat man sich bedient, um die
Verhältnismengen des Sauerstoff- und Stickgas zu bestim-
men, welche die Atmosphäre bilden, oder sich mit den Erzeug-
nissen chemischer Operationen verbinden: man hat die zu die-
sem Behuf angewandten Mittel Eudiometer genannt, und
unter diesem Namen sowohl die mit dem Sauerstoff sich ver-
bindende Substanz, als auch den Apparat, wodurch man
ihre Wirkung maß, zusammen begriffen; aber die Chemiker
sind über die Wahl dieser Mittel, und über die daraus zu
ziehenden Folgerungen nicht einig.

Man kann zwei Arten von Eudiometern unterscheiden.
Bei einigen läßt man ein bestimmtes Maaß einer gasförmigen
Substanz auf ein ebenfalls bestimmtes Maaß der atmosphä-
rischen Luft einwirken: ein Theil der gasförmigen Substanz
bildet durch seine Vereinigung mit dem Sauerstoff der at-
mosphärischen Luft eine im Wasser auflöseliche Verbindung,
deren Umfang eben dadurch aufgehoben wird. Die Umfangs-
verminderung wird desto größer seyn, je größer die Menge
des Sauerstoffs gewesen ist; man könnte also durch dieses
Mittel die in verschiedenen Gas-Arten sich befindenden Mengen
von Sauerstoff vergleichen, wenn dieselben den Raumverrin-
gerungen proportional wären; aber es ist nicht dazu tauglich,
die absolute Menge des vorhanden gewesenen Sauerstoffs zu
bestimmen, wenn man nicht genau weiß, in welcher Verhält-
nismenge sich der Sauerstoff mit der gasförmigen Substanz
verbindet, welche ihren ausdehnnsamen Zustand dabei vera-
liert.

Bei der zweiten Art von Eudiometern verbindet sich der Sauerstoff mit einer ihm verwandten, festen oder tropfbaren Substanz; der Rückstand ist hier das Stickgas, welches rein bleibt, oder durch die etwa einzugehende Verbindung eine Veränderung erleidet, deren Größe man angeben kann, und man gelangt also unmittelbar zur Bestimmung der absoluten Menge von beiden Theilen der atmosphärischen Luft. Nach dieser Uebersicht scheint die letzte Art von Eudiometern den Vorzug zu verdienen; indessen wollen wir die Vortheile und Nachtheile beider mehr im Einzelnen untersuchen.

248. Man verdankt Priestley den sinnreichen Gedanken, die Reinheit der Luft vermöge der Verringerung zu bestimmen, welche das Salpetergas darin hervorbringt, und man hat in der Folge eingesehn, daß diese Verringerung von der Verhältnißmenge des darin enthaltenen Sauerstoffgas abhängt. Fontana ersann einen Apparat, um die Untersuchung mit Genauigkeit anzustellen, und dieser ist seitdem am gewöhnlichsten mit dem Namen des Fontanaschen Eudiometers bezeichnet worden.

Dieses Eudiometer hat zuvörderst den Nachtheil, daß es, nach Verschiedenheit des Schütteins, der Temperatur, der Menge und der Beschaffenheit des Wassers, und der Größe des Apparats, ziemlich beträchtliche Abweichungen in seinen Resultaten giebt, wie Fontana, und besonders Ingenhousz bemerkt haben: Cavendish hat diese Ursachen der Ungewißheit zu vermeiden gesucht, indem er das Salpetergas Blase vor Blase in die Luft gelangen ließ, und in alle Theile

des Verfahrens eine vollkommene Gleichförmigkeit brachte *); aber eben diese Beobachtungen zeigen, daß man aus den Versuchen gar kein vergleichbares Resultat ziehen kann, wenn man nicht, so wie er, auf alle Umstände aufmerksam ist: daher kommt ein großer Mangel an Uebereinstimmung und an Zuverlässigkeit bei den vermittelst dieser Methode angestellten Beobachtungen.

Cavendish hat mit vorzüglicher Genauigkeit einige Ursachen von der Abweichung der Resultate unter einander untersucht: nach seinen Beobachtungen geschieht die Verringerung, wenn man das Gefäß, worin man das Salpetergas mit der Luft mischt, nicht schüttelt, langsamer und schwächer, als wenn man es bewegt; der Unterschied ist wie 99 zu 108. Noch beträchtlicher ist der Unterschied, der von der Zeit herührt, die man darauf zubringt, ein Gas in das andre Blase vor Blase hineinzulassen. Das destillirte Wasser bringt eine größere Verringerung hervor, als anderes, und Wasser, welches mit dem Salpetergas in Berührung gewesen ist, eine geringere, als sonst: wenn das Wasser Sauerstoff enthält, so verursacht es eine größere Verringerung, als wenn es einige Zeit mit Stickgas in Berührung gewesen ist: wenn man die atmosphärische Luft zum Salpetergas bringt, so fällt die Verringerung in dem Verhältnisse von 108 zu 90 größer aus, als wenn man auf die entgegengesetzte Art verfährt. Wir werden in der Folge die Ursache dieser Abweichungen untersuchen.

Es verdient bemerkt zu werden, daß die Verringerung bei Cavendish's Versuchen nicht merklich anders ausfiel,

*) Philos. Trans. 1793.

das Salpetergas mochte nun unrein, oder ohne Beimischung seyn, wenn es nur in gehöriger Menge angewandt wurde. Fontana hatte schon eben dasselbe beobachtet. Man sieht daraus, daß die von Humboldt vorgeschriebenen Maaßregeln ihren Zweck nicht erfüllen, nach welchen man die Menge von Stickgas bestimmen soll, welches sich nach seiner Vor- aussetzung immer im Salpetergas befinde, um daraus die Verhältnismengen des Sauerstoffs und des Salpetergas abzu- leiten, die sich zusammen verbinden und die Verringerung be- wirken: zwar erfolgt die Abscheidung des Stickgas durch das von ihm vorgeschlagene schwefelsaure Eisen; aber das Stick- gas ist im Salpetergas nur zufällig vorhanden, und hat auf die Luftverschluckung keinen Einfluß *). Die genauen Ver- suche Davy's haben gezeigt, daß das nach einem dem Hum- boldt'schen ähnlichen Verfahren zubereitete Salpetergas fast gar keinen Rückstand übrig läßt, wenn man es von schwefel- saurem Eisen verschlucken läßt, ein Versuch, worauf sich Hum- boldt berief, um die Coexistenz dieses Stickgas zu beweisen: auch wird es fast gänzlich von dem oxygenirten salzsauren Gas verschluckt **).

Unter Cavendish's Beobachtungen befindet sich eine, die er damals, als er sie anstellte, nicht richtig zu erklären vormochte: er hat gefunden, daß das vermittelst Quecksilber, Kupfer oder Messing erhaltene Salpetergas gleiche Verringe- rungen bewirkte, aber das vermittelst des Eisens erhaltene gab eine größere, obgleich die Verringerung kleiner ausfiel, wenn es

*) Ann. de Chim. Tom. XXVIII.

**) Ebendas. Tom. XXXIX.

in kleiner Verhältnismenge zugesetzt wurde: diese Wirkungen scheinen mir von einem Theile oxydirten Stickgas herzuführen, das sich mit dem durch das Eisen erhaltenen Salpetergas vereinigt befindet, aber vom Wasser verschluckt wird, ohne auf das Sauerstoffgas einzuwirken, da hingegen das auf den übrigen angeführten Wegen erhaltene Salpetergas davon frei ist.

Wenn aber auch die Resultate, welche man bei sorgfältiger Vermeidung aller Ursachen des Irrthums erhält, unter einander vergleichbar ausfallen können, so bleiben sie es doch nicht mehr, wenn man andre dagegen hält, die aus weniger sorgfältig und nicht nach derselben Methode angestellten Versuchen abgeleitet. Noch mehr, sie bleiben es nicht einmal für sehr verschiedene Mengen von Sauerstoff und Stickgas; denn Humboldt selbst hat bemerkt, daß das Sauerstoffgas für sich allein verhältnißmäßig eine größere Verringerung bewirkt, als wenn es ein Bestandtheil der atmosphärischen Luft ist.

Mit einem Wort, man lernt durch diese Methode (die dazu dienen kann, mehrere Arten von Luft unter einander zu vergleichen, wenn man auf Alles recht aufmerksam gewesen ist), nicht die Verhältnismenge des Sauerstoff- und Stickgas kennen, die in der untersuchten Luft vorhanden ist. Will man sie aber durch Schlüsse daraus ableiten, so eröffnen sich neue Quellen der Unzuverlässigkeit, und die Voraussetzungen, die man als Data zum Grunde legt, können nur bei der angewandten Methode gebraucht werden, weil die Verringerung des Umfangs, wie wir eben gesehen haben, nach den Umständen des Verfahrens anders ausfällt.

249. Die Untersuchung, welche man vermittelst der Verbrennung des Hydrogengas anstellt, und welche unter der

Benennung von Volta's Methode bekannt ist, weil er den dazu gebräuchlichen Apparat angegeben hat, ist weit genauer, als die vorige, und besitzt den Vorzug, daß sie die Verhältnismenge des zu Wasser werdenden Sauerstoffgas durch die genaue Bestimmung der Verhältnismengen in den Bestandtheilen des Wassers kennen lehrt, die man durch Operationen erhalten hat, die an großen Mengen und mit aller bei chemischen Versuchen nur erreichbaren Genauigkeit angestellt sind.

Es ist schwer zu begreifen, warum man so viele Mühe darauf gewandt hat, die Anwendung des Salpetergases zu vervollkommen, wobei man viele Quellen des Irrthums anerkannt hatte, und woraus man die Verhältnismengen des Sauerstoffgases nicht schließen konnte, da man eine Methode besaß, die den doppelten Vortheil hatte, weniger unzuverlässig zu seyn, und die Verhältnismengen anzugeben.

Indessen hat das Voltaische Eudiometer, bei seiner großen Genauigkeit für das nur mit wenigem Stickgas verbundene Sauerstoffgas, die Unbequemlichkeit, daß nicht alles Sauerstoffgas verbrannt wird, wenn es sich mit einer großen Menge Stickgas, wie in der atmosphärischen Luft, vereint befindet: wenn das Sauerstoffgas nur in geringer Menge vorhanden ist, so findet gar nicht einmahl eine Entzündung Statt. Man kann zwar dieser Unbequemlichkeit dadurch abhelfen, daß man eine bekannte Menge von Sauerstoff hinzuthut, wodurch das schon früher vorhandene zum Verbrennen gebracht wird, und dann das Resultat theilt; indessen bleibt immer ein Theil Sauerstoffgas übrig, der dem Verbrennen entgeht, wie der Rückstand zeigt, den man bei Monge's Verfah-

rungsart zur Erzeugung des Wassers erhält; denn dieser Rückstand enthält Sauerstoffgas und Wasserstoffgas, die darum unverbrannt geblieben sind, weil sie mit einer zu großen Menge von Stickgas und Kohlensäuren-Gas gemischt waren *).

250. Eine große Anzahl von Substanzen besitzen die Eigenschaft, sich mit dem Sauerstoff zu verbinden, ohne daß sich irgend ein Gas dabei entwickelt, und ohne daß sie das Stickgas verschlucken, und können folglich dazu dienen, uns die in einem Gas vorhandene Menge von Sauerstoff kennen zu lehren; aber man muß diejenigen darunter auswählen, die mit einer gehörig starken Kraft auf ihn einwirken, damit das Verschlucken nicht zu lange währe, und damit sie dem Stickstoff, der den entweichenden Sauerstoff mit immer wachsender Kraft an sich hält, ihn gänzlich zu entziehen vermögen. Diese eudiometrischen Mittel haben den Vortheil, daß sie die in jeder Art von Gas befindliche Verhältnismenge von Sauerstoff unmittelbar angeben, wenn er darin bloß aufgelöst ist. Ich werde die Vorzüge zeigen, die einige von ihnen haben.

Die Schwefelalkalien, in einer kleinen Menge Wasser aufgelöst, scheinen mir diese Eigenschaft in einem hohen Grade zu besitzen, und fordern nur einen sehr einfachen Apparat; eine genau abgetheilte Röhre ist hinlänglich. Die Mischung

*) Den bei der anderweitigen Vollständigkeit deutscher Journale auffallenden Mangel einer Beschreibung des schätzbaren Voltaischen Eudiometers habe ich zu ersetzen gesucht in dem Magazin für die neuesten Entd. in d. Naturkunde, herausgegeben von der Ges. Nat. Fr. zu Berlin, 1807. Jahrg. I. Quartal 1, pag. 267.

von Schwefel und Eisenfeile wirkt schneller, aber es finden dabei zwei Ursachen einer Unzuverlässigkeit Statt: erstens kann sich, wenn das Sauerstoffgas verschluckt ist, wie Priestley gezeigt hat, geschwefeltes Wasserstoffgas entwickeln, oder vielleicht geschieht auch beides zugleich, und Macarty *) schreibt dieser Ursache die etwas kleinere Verringerung zu, die er bei der Anwendung dieses Gemisches im Vergleich mit dem angewandten Schwefelalkali erhielt: zweitens bildet sich dabei, wie sich aus Kirwan's und Austin's Beobachtungen ergibt, etwas Ammonium. Wahrscheinlich ist durch die letzte Ursache die Verringerung bei den Versuchen Scheele's, der dieses Eudiometer angegeben, und aus demselben geschlossen hat, daß die atmosphärische Luft 0,27 Sauerstoffgas enthalte, die Verringerung etwas zu groß ausgefallen.

Ein in einer geringen Menge Wasser aufgelöstes Schwefelalkali führt diese Unbequemlichkeiten nicht mit sich: so bald das Sauerstoffgas verschluckt ist, hört seine Einwirkung auf, und der Rückstand wird nicht weiter verringert, woraus man sieht, daß es gar nicht auf das Stickgas einwirkt: indessen behauptet Macarty, die Schwefelleber verschlucke einen Theil Stickstoff, und erst nachdem sie gesättigt sei, beschränke sich ihre Einwirkung auf die Verdichtung des Sauerstoffgases; er versichert sogar, daß ihm frisch bereiteter Schwefelkalk die Hälfte des in einer geringen Menge atmosphärischer Luft enthaltenen Stickgases verschluckt habe. Ich für meinen Theil habe nicht den geringsten Unterschied zwischen der Verringerung gefun-

*) Journ. de Phys. Tom. LII. Scherer's Journal der Chemie, B. 8, S. 61. Sind M. Antonius von Marti, und Macarty zwei Personen? J.

den, die ein frisches und zwischen der, die ein mit der atmosphärischen Luft geschütteltes Schwefelalkali hervorbrachte; aber ich habe meine Untersuchungen nur mit Schwefelkali und Schwefelnatron angestellt; man kann sich also dieser beiden Schwefellebern ohne alle Besorgniß eines Irrthums bedienen.

Die Schwefelalkalien haben indessen die Unbequemlichkeit, daß sie eine ziemlich lange Zeit erfordern, ehe die Operation beendigt ist, und daß man diesen Zeitraum verlängern muß, um sich der Beendigung zu versichern, weil man das Ende der Verringerung nur daraus allein schließen kann, daß sie gar nicht weiter zunimmt, indessen kann man diesen Zeitraum durch Schütteln abkürzen.

251. Der Phosphor, für welchen Richard, Reboul und Seguin Apparate angegeben haben, bringt durch sein lebhaftes Verbrennen augenblicklich seine Wirkung hervor: aber seine Wirksamkeit ist gewaltsam, und kann leicht Unfälle veranlassen.

Das langsame Verbrennen des Phosphors hat den Vortheil, daß es weit schneller beendigt ist, als die Einwirkung der Schwefelalkalien, und daß das Ende der Operation dabei in die Augen fällt, weil alsdann der damit verbundene, und im Dunkeln leuchtende Nebel verschwindet; allein unterdessen daß der Phosphor den Sauerstoff verschluckt, löset das Stickgas Phosphor auf, oder vielmehr der Sauerstoff verbindet sich nach und nach mit dem von Stickgas aufgelösten Phosphor, und das Stickgas bleibt mit dem in den ausdehnnsamen Zustand übergegangenen Phosphor gesättigt, und nimmt daher einen größeren Raum ein. Diese Raumsvermehrung ist gleichgültig, wenn man bloß den Zustand zweier Arten von Luft unter ein-

ander vergleichen will; aber er macht eine Berichtigung nothwendig, wenn man die absolute Menge des Sauerstoffgases durch die Menge des Rückstandes bestimmen will: durch Versuche habe ich gefunden, daß man von dem Umfange des letzten $\frac{1}{40}$ abziehen muß.

Davy hat ein anderes eudiometrisches Mittel vorge schlagen, nämlich das mit Salpetergas geschwängerte schwefelsaure oder salzsaure Eisen *): diese Auflösung, vorzüglich die vermittelt des salzsauren Eisens, bewirkt die Verschluckung des Sauerstoffgases in einigen Minuten; aber er macht zugleich darauf aufmerksam, daß man den Augenblick der größten Verringerung wahrnehmen muß, weil das Salpetergas zum Theil zerlegt wird, und sich in dem Maasse, wie das Eisensalz mehr oxydirt wird, Salpetergas und Stickgas entwickelt.

252. Es ist für die vollständige Schätzung sehr vieler Erscheinungen von Wichtigkeit, mit aller nur erreichbaren Genauigkeit die Verhältnismengen des Sauerstoff- und des Stick- Gases in der Atmosphäre und die darin möglichen Veränderungen zu kennen: die Chemiker, welche sich anfangs geschmeichelt hatten, die belebenden Eigenschaften der atmosphärischen Luft vergleichen zu können, haben sich viel mit dieser Untersuchung beschäftigt, und ob man gleich die in Rücksicht auf die Heilsamkeit der Luft gefasste Hoffnung bald aufgegeben hatte, so glaubte man doch Abweichungen im Sauerstoffgehalt nach Verschiedenheit der Dörter und der meteorologischen Beschaffenheit wahrzunehmen; man gab merkliche

*) Bibl. Britann. Tom. XVII. Scherers allg. J. v. Ch. B. 8. S. 86.

Unterschiede nach dem Zwischenraume einiger Stunden oder in dem Abstände einiger Schritte von einander an.

Indessen hatte Cavendish, da er alle Umstände der Untersuchung vermittelst des Salpetergases sorgfältig ins Auge faßte, seit 1783 gezeigt, daß die Verhältnismengen beider Bestandtheile der Luft, ungeachtet der Entlegenheit der Derter und des Unterschiedes in der Temperatur, unveränderlich wären; Macarty's in Spanien angestellte Beobachtungen haben Cavendish's Resultate bestätigt: ich befand mich zu Kairo in einer Jahreszeit, wo das Thermometer gewöhnlich über 30 Grad Reaumur stand, und wo eine große Ueberschwemmung auf die Luft Einfluß haben konnte; ich setzte den Vorurtheilen, woran ich selbst Theil nahm, nur einige von mir angestellte Beobachtungen entgegen; denn mir waren die Versuche Cavendish's entfallen, und Macarty's unbekannt geblieben, meine Beobachtungen führten mich zu eben denselben Resultaten, und wurden durch die nach meiner Rückkehr angestellten bestätigt.

Die gleichfalls unter verschiedenen Umständen fortgesetzten Versuche Davy's *) und die Untersuchung einer von den Küsten von Guinea an Beddoes gesandten Luft, haben es ebenfalls bestätigt, daß in der atmosphärischen in Ansehung der Verhältnismengen ihrer Bestandtheile kein merklicher Unterschied Statt findet.

Es scheint daher, als wenn die Ungleichheiten der dem Sauerstoffgas zugeschriebenen Verhältnismenge, die man auf 0,20 bis 0,30 geschätzt hat, einzig von den Unzuverlässigkei-

*) Mem. sur L'Egypte.

ten herrühren, die von der Einwirkung des Salpetergas, dessen man sich vorzüglich zu eudiometrischen Untersuchungen bediente, unzertrennlich sind.

Macarty, der sich einer Schwefelleber bediente, setzt die Verhältnismenge des Sauerstoffs auf 21 bis 23, die Untersuchung mit dem Volta'schen Eudiometer giebt nur ungefähr 20; aber Volta hat die Abweichungen nicht beobachtet, die man bei der Methode mit Salpetergas fand: den kleinen Unterschied, um welchen sein Eudiometer von der Wirksamkeit der Schwefellebern abweicht, schreibe ich dem Theile Sauerstoffgas zu, welcher der Verbrennung entgeht.

Die vielfachen Versuche, die ich mit aller mir möglichen Genauigkeit angestellt habe, scheinen mir zu beweisen, daß die wahre Verhältnismenge des Sauerstoffs 0,22 und einen Bruch beträgt; meine in Egypten angestellten Untersuchungen gaben mir fast ein Zweihunderttheilchen Stickgas mehr, und ich habe diesen kleinen Ueberschuß des Rückstandes von dem Wasser hergeleitet, welcher in der Luft bei der hohen Temperatur, wobei ich arbeitete, aufgelöst seyn mochte: vielleicht rührte er auch bloß von einem kleinen Mangel an Genauigkeit beim Abtheilen meiner Röhre her.

Davy setzt die Menge des Sauerstoffs nur auf 0,21; aber er bemerkt selbst, daß die Schwefellebern eine etwas stärkere Verschluckung zeigen. Ich schreibe diesen geringen Unterschied der Neigung des Salpetergas für die ausdehnsame Form zu: denn er bemerkt, daß sich dieses Gas im leeren Raum aus den Eisen-Auflösungen entwickelt; es muß sich also im Stickgas auflösen, und dadurch wird der Umfang des Rückstandes ein wenig vergrößert; darin finde ich einen Nach-

theil für diese Art von Eudiometer, wenn man eine große Genauigkeit erreichen will.

Wenn das Verfahren mit den Schwefellebern und mit dem Phosphor nach meiner Meinung bei der Bestimmung der Verhältnismengen etwas mehr Genauigkeit gewährt, als das Voltaische Eudiometer: so hat dieses wieder den Vorzug, zugleich zu dem umgekehrten Verfahren brauchbar zu seyn, wo man die Menge des Wasserstoffgases durch das Sauerstoffgas bestimmt, und oft ist es rathsam, sich abwechselnd beider Mittel zu bedienen, wenn man die Zusammensetzung gasförmiger Substanzen, womit man sich oft zu beschäftigen hat, untersuchen will.

Die atmosphärische Luft enthält allemahl eine gewisse Menge Kohlensäure, und wir haben gesehen, daß Saussüre dieselbe auf dem Gipfel des Mont-Blanc angetroffen hatte; man schätzt diese Menge auf 0,01, aber diese Schätzung scheint viel zu hoch zu seyn.

Außer den beständigen Bestandtheilen kann die atmosphärische Luft verschiedene Substanzen in sich aufgelöst halten, welche darin die ausdehnsame Form annehmen, und wovon einige das Prinzip der Gerüche sind; allein bisher sind diese Ausflüsse den chemischen Mitteln entgangen, wodurch einige von ihnen zerstört, aber nicht entdeckt werden können; Savendish hat schon beobachtet, daß man zwischen einer Luft, die in Berührung mit wohlriechenden Blumen, und zwischen einer andern, die in Berührung mit faulenden Substanzen gestanden hätte, keinen Unterschied wahrnahm. (Ann. XVIII.)

Siebenzehnte Anmerkung.

(zu S. 245.)

Die Bürger Désormes und Clément haben behauptet (*), daß die ausdehnsame Kraft des oben in einer Barometeröhre befindlichen Aethers ungeheuer vermehrt würde, wenn man Wasser dazu treten ließe.

Man sieht wohl ein, daß die Dämpfe von Wasser und Aether, wenn beide Substanzen gar nicht auf einander einwirkten und zusammen in eine Barometeröhre gebracht würden, unabhängig von einander auf die Quecksilbersäule wirken müßten; das heißt, daß die Länge, um welche das Quecksilber dadurch stie, der Summe der beiden Säulen gleich seyn müßte, welche jeder Dampf für sich allein im leeren Raum zu tragen vermöchte; aber man begreift nicht, wie zwei ausdehnsame Flüssigkeiten, die offenbar genug auf einander einwirken, mit einander vermischt, eine längere Quecksilbersäule tragen können, als die Summe derer, womit jedes für sich im leeren Raum das Gleichgewicht halten würde. Wenn dies richtig wäre, so hätte man gar keine richtige Vorstellung mehr von der chemischen Anziehung, weil sie dann eine Kraft wäre, wodurch die Grundtheilchen der zusammen in Verbindung tretenden Körper bald einander genähert, bald von einander entfernt würden. Uebrigens kann die Art der Zusammensetzung in den angewandten Substanzen hierbei leicht eine Täuschung veranlassen: wenn man z. B. concentrirtes Kali mit Ammonium mischt, so verstärkt das Kali ohne Zweifel die Ausdehnbarkeit des Ammoniums beträchtlich, indem sie kräftig auf das Wasser einwirkt, und folglich dessen Einwirkung auf das Ammoniumgas schwächt. Gerade eben dies geschieht bei den Versuchen der Bürger Désormes und Clément. Der von ihnen angewandte Aether enthielt Alkohol, der nach dem Verhältnisse seiner Menge die

Aus-

*) Ann. de Chim. Fruct. an 10. p. 303. Scherer's allg. J. d. Ch. B. 10. S. 557.

Ausdehnbarkeit desselben verringerte, und das hinzugegebene Wasser hat sie wieder in dem Verhältniß vermehrt, in welchem es weit stärker auf den Alkohol als auf den Aether einwirkt. Folgende Versuche werden diese Erklärung bestätigen.

Bei 15 Grad des hunderttheiligen Thermometers (12 Grad R.) und bei einem Barometerstande von 76 Centimetern ($27\frac{36}{100}$ Zoll) nahm man zwei Barometerrohren und brachte in die eine sorgfältig verfertigten Schwefel-Aether und in die andere, von eben demselben Aether, den man aber zuvor mit etwa dreimal so viel Wasser dem Umfange nach gewaschen hatte. Der Dampf des ersten Aethers trug eine Quecksilbersäule von $31\frac{3}{10}$ Cent. ($11\frac{27}{100}$ Zoll), und der Dampf des zweiten eine von $35\frac{5}{10}$ Cent. ($12\frac{78}{100}$ Zoll); woraus schon einleuchtend ist, daß das Wasser die Eigenschaft hat, dem Aether ein Princip zu entziehen, wodurch seine Ausdehnbarkeit verringert wurde, und dieses Princip kann nichts anders seyn, als der Alkohol. Nachher brachte man in jede Röhre dem Umfange nach etwa eben so viel Wasser, als Aether darin vorhanden war, und es fand sich, daß die Ausdehnbarkeit des nicht gewaschenen Aethers dadurch um ein Centimeter ($0\frac{36}{100}$ Zoll), des gewaschenen aber nur um drei Millimeter ($0\frac{108}{1000}$ Zoll) erhöht ward, welches mit dem eben Gesagten über die Eigenschaft des Wassers, dem Aether den Alkohol, dessen Einwirkung seine Ausdehnbarkeit schwächte, zu entziehen, vollkommen übereinstimmt. Man sieht außerdem, daß die Ausdehnbarkeit des gewaschenen Aethers nicht völlig um die Ausdehnbarkeit des Wassers vermehrt ist, weil das Fallen der Quecksilbersäule nur 3 Millimeter betrug, da es bei der Temperatur von 15 Grad (12° R.) über ein Centimeter betragen sollte, welches ohne Zweifel von der Einwirkung zwischen Wasser und Aether herrührt. Nachdem man noch mehr Wasser in beide Röhren hineinließ, aber nicht so viel, daß aller Aether davon aufgelöst werden konnte, änderte sich die Quecksilbersäule in jeder Röhre nicht merklich; so bald aber die Verhältnismenge des Wassers größer wurde, als zur vollständigen Auflösung des Aethers erforderlich war, stieg die Quecksilbersäule in beiden Röhren beträchtlich, nachher kam sie durch Hinzuthun von neuem

Aether faßt auf ihren vorigen Stand zurück, wenn man das Gewicht des Wassers dabei in Anschlag brachte. Alle diese Thatsachen stimmen mit der chemischen Theorie überein, und erklären sich daraus von selbst.

Um sich zu überzeugen, daß die beträchtliche Verstärkung der Ausdehnbarkeit des Aethers durch das Wasser von der starken Einwirkung des Wassers auf den darin enthaltenen Alkohol herrühre, nahm man eine andre Röhre, brachte zuerst ein wenig mit Wasser gewaschenen Aether hinein, so daß es eine Säule von $33\frac{5}{5}$ Centimeter ($12\frac{06}{100}$ Zoll) hielt, und nachher ein wenig Alkohol. Der erste augenblickliche Erfolg davon war eine Erniedrigung der Säule von zwei Millimeter ($0\frac{072}{100}$ Zoll); aber bei einer geringen Bewegung stieg das Quecksilber sehr schnell, so daß der gemischte Dampf des Aethers und Alkohols nur eine Säule von 25 Centimetern (9 Zoll) trug; darauf in die Röhre gebrachtes Wasser drückte die Säule wieder schnell um $5\frac{7}{10}$ Centimeter ($2\frac{051}{100}$ Zoll) hinab.

Es scheint also durch die eben angeführten Versuche vollkommen bewiesen, daß die große Vermehrung in der Ausdehnbarkeit des Aethers, welche die Bürger Desormes und Clement erhalten haben, von der Unreinheit des von ihnen gebrachten Aethers herrühre. Eben diese Versuche beweisen, daß sorgfältige Rectificationen den Aether nicht von allem Alkohol, den er enthalten kann, befreien, und daß das Waschen mit Wasser, oder mit andern Körpern, die stark auf den Alkohol, und nur schwach auf den Aether einwirken möchten, vortreffliche Mittel dazu sind, ihm die ganze ihm eigenthümliche Ausdehnbarkeit zu verschaffen. Es ist nicht zu besorgen, daß der so gewaschene Aether einen merklichen Antheil Wasser an sich halte; denn da man ihn bei einer sehr mäßigen Wärme destillirte, und nur die anfangs übergegangenen Theile nahm, war seine Spannkraft nur um ein Millimeter ($0\frac{36}{100}$ Zoll) stärker, als bei dem bloß gewaschenen Aether.

Achtzehnte Anmerkung.

Man sehe die fünfte Anmerkung. S. 255.

S c h l u ß

des

e r s t e n T h e i l s.

253. Man hat sonst zwei Arten von Verwandtschaft als Ursache der Erscheinungen angenommen, die von der gegenseitigen Einwirkung der Körper herrühren, und man hat derjenigen, die man besonders als die chemische ansah, eigenthümliche Gesetze zugeschrieben; ich glaube in Saussüre's Versuchen über die Syngrometrie eine genaue Darstellung der Eigenschaften zu finden, die mir zur Erklärung aller von dieser Einwirkung herrührenden Erscheinungen, so wie des Unterschiedes, den man zwischen ihnen machen zu müssen geglaubt hat, hinreichend erschienen haben.

„Die verschiedenen Körper sind ungleich geschickt, die in der Luft enthaltenen Dämpfe aufzunehmen, und sie nehmen sie in dem Maaße ihrer Verwandtschaft gegen diese Dämpfe, oder gegen das Wasser auf, woraus sie gebildet sind.“

„Man lege in einerlei Luft gleiche Mengen von Weinssteinsalz, lebendigem Kalk, Holz, Leinwand u. s. f., und alle diese Körper mögen, wenn es möglich ist, vollkommen ausgetrocknet seyn; so werden einige darunter Wasser einsaugen, und an Gewicht, aber in ungleichem Grade, zunehmen; das Salz wird mehr davon an sich ziehen, als der Kalk, dieser mehr als das Holz, und einige Körper werden gar nichts davon annehmen.“

„Diese Ungleichheiten nun können von nichts anderem, als von der Ungleichheit der Verwandtschaften dieser Körper gegen das Wasser herkommen; denn sie hängen weder von

„der Gestalt, noch von dem Umfange dieser Körper, selbst
 „nicht einmahl von der Art ihres Aggregat-Zustandes ab,
 „weil auch Körper, die schon tropfbar sind, z. B. die Schwefelsäure, das in der Luft enthaltene Wasser mit der größten
 „Kraft an sich ziehen. Daß dieses Einschlucken der Dämpfe
 „von einer Verwandtschaft herrührt, erheller auch daraus, daß
 „die Vereinigung der verdichteten Dämpfe mit diesen Körpern
 „in der That eine solche ist, die aus einer chemischen Verwandtschaft entspringt; dieses Wasser befindet sich bei ihnen in
 „einem Zustande der Verbindung, es kann ihnen durch kein
 „mechanisches Mittel entzogen werden, es ist innig mit ihren
 „Bestandtheilen verbunden; nur chemische Mittel vermögen,
 „es von diesen Körpern zu scheiden, indem sie ihnen Verbindungen darbieten, nach denen es mit einer stärkeren Verwandtschaft strebt.“

„Unter sonst völlig gleichen Umständen ist die Verwandtschaft dieser Körper gegen das Wasser desto größer, je weniger sie davon enthalten, und je stärker sie, so zu sagen, dadurch gereizt werden.“

„Das feuerbeständige, völlig getrocknete, Alkali zieht die Feuchtigkeit aus der Luft mit der äußersten Kraft an: legt man es in eine Waageschale, so sieht man es merklich von Minute zu Minute an Gewicht zunehmen; aber in dem Maße wie es Dämpfe einsaugt, wird sein Durst, oder seine anziehende Kraft schwächer, und endlich nimmt es nur noch in unmerklichen Graden an Gewicht zu.“

„Eben so verhält es sich mit andern chemischen Aufzuggungsmitteln: sie wirken anfangs mit der größten Ge-

„Schwindigkeit und Kraft, und ihre Thätigkeit nimmt in dem
 „Maße ab, als sie dem Sättigungspunkt näher kom-
 „men; aber bei der Verwandtschaft zwischen den Dämpfen
 „und den sie einsaugenden Körpern, oder bei der hygrome-
 „trischen Verwandtschaft, findet das Besondere Statt,
 „daß nicht nur ihre Thätigkeit, sondern sogar der Grad ihrer
 „Verwandtschaft, in dem Maße abnimmt, als sie der Sät-
 „tigung näher kommen. Wenn z. B. ein Körper sehr wenig
 „Verwandtschaft gegen das Wasser hat, so kann dieser Man-
 „gel an Verwandtschaft durch einen höheren Grad von Trockenz-
 „heit ersetzt werden, und umgekehrt wird derjenige, welcher
 „die stärkste, demjenigen, der die schwächste besitzt, daran
 „gleich, wenn er viel näher als dieser an den Sättigungs-
 „punkt kommt.“

„Ich sperre eine oder zwei Unzen feuerbeständiges sehr
 „kaustisches und sehr trockenes Alkali in einen Ballon von vier
 „Kubikfuß Inhalt, worin sich eine ziemlich feuchte Luft, aber
 „ohne allen Ueberschuß von Feuchtigkeit befindet: dieses Salz
 „saugt 24 oder 25 Gran Wasser dem Gewicht nach ein, die
 „es aus diesen vier Kubikfuß Luft zieht. Alsdann findet es
 „sich, daß das Salz durch Einsaugen dieses Wassers ein we-
 „nig von seiner anziehenden Kraft verlohren hat; dagegen ist
 „die Anziehungskraft der Luft durch diesen Verlust von 24
 „Gran Wasser so sehr erhöht, daß das Salz, ob sie gleich
 „noch Wasser enthält, ihr nichts weiter entziehen kann, weil
 „sie es mit einer eben so starken Kraft fest hält, als womit das
 „Salz es anzieht: doch ist das Salz keinesweges gesättigt,
 „oder nur der Sättigung nahe, denn es würde in einer immer
 „erneuerten feuchten Luft wenigstens zweihundert mahl so viel

„einsaugen, aber die angezogene Menge, so klein sie auch ist,
„hat sein Einsaugungsvermögen geschwächt. In der That,
„wenn man in eben denselben Ballon zwei neue Unzen von
„eben jenem vollkommen getrockneten Salze bringt, so werden
„sie der mit ihnen eingeschlossenen Luft noch einige Theile Feuch-
„tigkeit entziehen, und so immer weiter, bis die äußerste Aus-
„trocknung der Luft die anziehende Kraft derselben und des
„feuerbeständigen Alkali ins Gleichgewicht gebracht hat.“

„Diese Art von Verwandtschaft unterscheidet sich also hie-
„durch von den übrigen chemischen Verwandtschaften, deren
„Natur oder Grad sich beim Annähern zur Sättigung nicht
„ändert. Denn wenn sich mehrere Auflösungsmittel, deren
„Verwandtschaften gegen einen gewissen Körper unter sich un-
„gleich sind, in der Lage befinden, daß sie alle zugleich auf
„eben denselben Körper wirken können, so wird das stärkste
„anfangen, diesen Körper anzugreifen, und die Ueberlegenheit
„seiner Kräfte über die Kräfte der übrigen Auflösungsmittel
„wird darum nicht abnehmen, weil es ununterbrochen seiner
„Sättigung immer weiter entgegen geht; es wird die übrigen
„Auflösungsmittel nichts auflösen lassen, bis es selbst völlig
„gesättigt ist; oder wenn sie sich in den ersten Augenblicken etwa
„einiger Theile des aufzulösenden Körpers bemächtigt haben,
„so wird es sie, bis es selbst vollkommen gesättigt ist, ihnen
„wieder entziehen. Wenn man z. B. nach und nach Kreide in
„ein Gemisch von Schwefelsäure, Salpetersäure und Wein-
„essig hineintrüge, so müßte die Schwefelsäure erst völlig mit
„Kreide gesättigt seyn, ehe sich die Salpetersäure und der Essig
„eines Atoms davon bemächtigen könnten; nachher würde sich
„die Salpetersäure damit sättigen, und erst nach der vollkom-

„menen Sättigung der beiden andern Säuren würde der Essig
„etwas davon an sich nehmen können.“

„Dagegen wird sich, wenn in einem gegebenen Raum
„keine hinreichende Menge Wasser oder Dunst befindlich ist,
„um alle darin vorhandenen Körper damit zu sättigen, keiner
„derselben vollständig damit sättigen, sondern ein jeder wird
„ein wenig bekommen: das Wasser wird sich freilich nicht zu
„gleichen Theilen, aber doch im Verhältniß des Grades der
„Verwandtschaft, die jeder dieser Körper zu ihm hat, zwischen
„ihnen vertheilen. Diejenigen, die es am stärksten anziehen,
„werden so viel davon nehmen, bis ihre Anziehungskraft durch
„die eingesogene Menge eben so schwach geworden ist, wie bei
„den Körpern, worin sie im kleinsten Grade vorhanden war,
„und es wird also zwischen ihnen eine Art von Gleichgewicht
„zu Stande kommen.“

„Diese Vertheilung erfolgt durch Dazwischenkunft der
„Luft: diese nimmt von denen, die zu viel haben, sie giebt
„an die, denen es mangelt, und behält für sich selbst so viel,
„als ihr nach dem Grade ihrer Verwandtschaft gegen das Was-
„ser zukommt.“

„Wenn sogar zu einer Zeit, wo das vollkommene Gleich-
„gewicht eingetreten ist, auf einmal neue Dämpfe in die Luft
„hineinkämen, deren Menge auch hinreichend wäre, um die
„Luft und die mit ihr eingeschlossenen Körper zu sättigen; so
„würden diese Körper der Luft nicht verstaten, dieselben ganz
„für sich zu behalten, sie würde ihnen, so zu sagen, ihre Quote
„abtreten müssen: alsdann würden die Hygrometer, wenn sich
„deren in diesem Raume befänden, auf größere Feuchtigkeit
„zeigen, obgleich die Luft noch nicht gesättigt wäre. Eine

„neue Menge von Dampf würde sich auf ähnliche Art vertheilen, und so immerfort, bis sämtliche Körper völlig gesättigt wären: wenn man endlich nach ihrer Sättigung noch fortführe, Dämpfe in diesen Raum treten zu lassen; so würde sich dieß überflüssige Wasser an ihre Oberfläche hängen, und sie befeuchten; es würde nun, ob es gleich an diesen Oberflächen durch eine anhängende Kraft, die vielleicht noch zu den chemischen Verwandtschaften gehört, festgehalten wird, durch bloß mechanische Mittel von diesen Körpern abgewischt oder getrennt werden können.“

„Man bringe alsdann in diesen Raum eine neue Substanz, welche die dort eingeschlossenen Körper an Begierde nach Wasser übertrifft; so wird sie sich zuerst dieses überflüssigen Wassers bemächtigen, welches die Oberfläche der Körper befeuchtet, ohne mit ihren Bestandtheilen verbunden zu seyn: nachher wird sie, wenn dieses Wasser nicht hinreicht sie zu sättigen, den mit ihr eingeschlossenen Körpern so lange Feuchtigkeit entziehen, bis der Grad ihrer Sättigung durchs Wasser so viel geringer und bei den übrigen Körpern so viel größer geworden ist, daß sie einander gleich werden, und daß in ihnen sämtlich ein gleiches Bestreben nach Vereinigung mit dem Wasser bleibt.“

„Eben so würde sich ein einzelner Körper, wenn sein Bestreben nach Vereinigung mit dem Wasser durch die Wärme oder durch sonst eine Ursache erhöht würde, die nicht in eben dem Verhältnisse auf die übrigen wirkte, eines so großen Theils von dem in den andern enthaltenen Wasser bemächtigen, bis seine anziehende Kraft wieder eben zur Gleichheit mit der ihrigen heruntergebracht wäre.“

254. Die angeführte Stelle schildert mit großer Genauigkeit solche Thatsachen, woraus man die von der chemischen Wirksamkeit befolgten Gesetze sehr deutlich kennen lernen kann, und man kann bemerken, daß sich Saussüre in einiger Verlegenheit befindet, einen Unterschied zwischen der physischen und chemischen Wirksamkeit zu bezeichnen: er giebt der angenommenen Meinung, oder vielmehr einem Schein nach, der eine andre Art von Wirksamkeit anzudeuten das Ansehen hat; aber diese Unterscheidung verleitet diesen gelehrten Beobachter zu einem Widerspruch: denn er hat mehr als einmahl behauptet, daß die Vereinigung des Dampfes mit der Luft von der chemischen Verwandtschaft herrühre, und er vergleicht sie auch in dieser Stelle selbst mit den chemischen Auflösungen.

Um den Unterschied noch deutlicher zu machen, den die Chemiker zwischen der die Verbindungen erzeugenden Verwandtschaft und zwischen derjenigen angenommen haben, die Saussüre beschreibt, und deren sich die Physiker bei der Erklärung mehrerer Erscheinungen bedient haben, kann ich nichts besseres thun, als Guyton's Erklärung der ersten anführen, da er alle ihr zugeschriebenen Eigenschaften mit so vieler Einsicht abgehandelt hat. „Diese Anziehung (die chemische) ist eine Wahlverwandtschaft, wie Bergmann gesagt hat, daß „heißt, sie vertreibt, wenn zwei Substanzen einer dritten dar- „geboten werden, die eine derselben, und läßt die andre übrig, „und wenn zwei Substanzen ursprünglich vereinigt sind, so „äußert eine dritte auf eine derselben eine solche Wirksamkeit, „daß die andre dadurch fortgetrieben wird *).“

*) Encyclop. méthod. unter dem Worte Affinité. G. Morveau Grundsätze d. chem. Affinität. Berlin, 1794. S. 107.

Wenn ich indessen über die gegenseitige Einwirkung der Körper die Meinung derer erforsche, welche die Erscheinungen der Natur in ihrem größten Umfange umfaßten; so finde ich, daß sie alle ihre Wirkungen nur von einem gleichförmigen Ursprung abgeleitet haben.

Monge findet bei der Untersuchung zweier Hypothesen, wodurch man die Bildung des Wassers erklären kann, die eine scheint zu fordern, daß man durch Vergrößerung der Dose des Auflösungsmittels seine vorige Anhänglichkeit gegen seine Grundlagen vermindere, welches durchaus allem demjenigen widerspricht, was man bei allen ähnlichen Operationen der Chemie bemerkt *). Man muß bemerken, daß er hier unter Auflösung eine chemische Verbindung versteht, so daß er die Kraft, wodurch dieselbe hervorgebracht wird, von der Menge modificirt glaubt, wie man es bei den physischen Erscheinungen annimmt.

Laplace hatte das Mittel beschrieben, die Einwirkung verschiedener Säuren auf das Eis, nach der Temperatur zu schätzen, und fügt dann hinzu: wenn man alle übrigen Auflösungen auf eben diese Art betrachtet, so wird man mit Genauigkeit die Verwandtschaftskraft der Körper gegen einander messen können; aber diese Theorie läßt sich nicht in so wenigen Worten entwickeln, und wir werden sie zum Gegenstande einer andern Denkschrift

*) Mém. de l'Acad. 1783. p. 83. S. Crell chem. Annalen, Jahrgang 1789. Th. 2. S. 68.

machen. Er würde also bei der Schätzung der Verwandtschaftskräfte die Menge einer Säure z. B., ihre Energie und den veränderlichen Widerstand der Cohäsion in Betracht gezogen haben, wie es bei der Einwirkung der Säuren auf das Eis von ihm geschehen ist: man muß es sehr bedauern, daß er sein Versprechen nicht erfüllt hat.

Newton warf einen Blick auf die Erscheinungen, womit sich die Chemie beschäftigt, und hat in seinen darüber gegebenen Erklärungen die Gesetze jener Anziehung, welche sie hervorbringen muß, so entworfen, wie er sie beim Herabsteigen von allgemeinen Erscheinungen zu besondern Thatsachen auffaßte, und wenn er sich in einigen Anwendungen davon irrte, weil die Umstände der Erscheinungen und die Bestandtheile der Verbindungen, die sie hervorbringen, zu der Zeit, als er sie erklärte, noch nicht mit der gehörigen Genauigkeit bestimmt waren; so findet man doch, daß diese Erklärungen auf die besser aufgeklärten Thatsachen passen können.

„Wird nicht,“ sagt er, „das Zerfließen des Weinstein-
salzes durch eine Anziehung zwischen den Salztheilchen und
den wässerigen Dünsten der Atmosphäre bewirkt? Warum
anders zerfließen das gemeine Salz, der Salpeter und der
Vitriol nicht eben so, als weil es ihnen an einer solchen An-
ziehung fehlt? Und warum anders zieht das Weinstein-
salz nur eine gewisse Menge Wasser an, als weil es, so bald es
damit gesättigt ist, keine anziehende Kraft mehr dazu hat?
Welches andre Princip außer dieser Kraft würde das Wasser

„hindern, (welches allein bei einem ziemlich schwachen Wärme-
 „grade verdunstet) sich nicht anders, als bei einer heftigen
 „Hitze, von dem Weinsteinſalze los zu machen?“

„Ist es nicht eben so die zwischen den Theilchen der Bi-
 „triolsäure und zwischen den Wasserkügelchen sich äußernde
 „Kraft, vermöge deren diese Säure die Feuchtigkeit aus der
 „Luft bis zur Sättigung anzieht, und sie hernach nur sehr
 „schwer fahren läßt, wenn man sie der Destillation unterwirft?“

Newton erklärt eben so die Erzeugung der übrigen
 chemischen Verbindungen, ohne irgend eine Unterscheidung
 zwischen den Gesetzen wahrnehmen zu lassen, welche die An-
 ziehung unter diesen verschiedenen Umständen befolgt: er er-
 blickt darin bloß eine Eigenschaft von größerer oder geringe-
 rer Energie, die in dem Maaße schwächer wird, wie die Sät-
 tigung eintritt: die Sättigung ist ihr letzter Punkt, wo sie
 Wirkungen hervorzubringen aufhört.

Er bemerkt, daß man desto mehr Säure zur Auflösung
 eines Metalls bedarf, je stärker die Anziehung ist; so daß nach
 seiner Meinung die Menge der zum Hervorbringen der Sätti-
 gung erforderlichen Säure der Kraft der Verwandtschaft pro-
 portional ist.

Er schreibt der aus der Verbindung entstehenden Ver-
 dichtung die Bestigkeit derselben und den Grad der Feuerbes-
 ständigkeit zu, welchen sie erhält. Wenn sich z. B. das salz-
 saure Ammonium aus Ammonium und Salzsäure bildet, die
 jedes für sich weit flüchtiger sind, „so werden die vereinigten
 „Theile dieser feinen Substanzen (Spiritus) weniger flüchtig,
 „weil sie gröber und wasserfreier sind.“

Er leitet die Eigenschaften einer Verbindung von denen

her, welche ihre Bestandtheile unter den Umständen, worin sie sich befinden, haben müssen: indem er z. B. die Bildung des salzsauren Spießglanzes vermöge des oxygenirten salzsauren Quecksilbers erklärt, setzt er hinzu: „wenn die Hitze stärker ist, so reißt der Salzgeist das Metall unter der Gestalt eines schmelzbaren Salzes fort, das den Namen der Spießglanzbutter führt, obgleich der Salzgeist fast eben so flüchtig wie Wasser, und der Spießglanz fast eben so feuerbeständig wie Blei ist.“ Vermöge dieses einleuchtenden Grundsatzes, daß die Eigenschaften einer Verbindung von den vorher in ihren Bestandtheilen liegenden Eigenschaften herrühren, den Einfluß abgerechnet, welchen ihre wechselseitige Einwirkung äußert, hat er vorher vermuthet, daß das Wasser eine entzündbare Substanz enthalten müsse.

255. Nach den von mir in diesem ersten Theile gesammelten Beobachtungen scheint es als eine allgemeine Thatsache fest zu stehn, daß die jeder Substanz eigenthümliche Verwandtschaft, den von mir jetzt eben angeführten Meinungen gemäß, im Verhältnisse ihrer im Wirkungsraum befindlichen Menge wirksam ist: hieraus folgt, daß die Verwandtschaftskraft durch die Menge ersetzt werden kann, und daß es keine Wahlverwandtschaften giebt, vermöge deren sich zwei Substanzen, ohne Rücksicht auf die Größe des Widerstandes der als schwächer angesehenen Verwandtschaften, und auf die Mengen, vereinigen sollen.

Es ist eine unmittelbare Folgerung aus diesem Grundsatz, daß das Maas für die jeder Substanz eigenthümliche Verwandtschaft in der Sättigung liegt, die sie in denen, welche sich mit ihr verbinden können, hervorzubringen vermag, wie

es Newton gedacht hat: daher habe ich das Maaß für die Verwandtschaft der verschiedenen Säuren gegen die Alkalien in ihrer Sättigungscapacität gesucht.

Es war nothwendig, die Thatsachen zu erklären, wodurch man zu der Annahme einer Verwandtschaft bewogen war, welche die Wahl der sich verbindenden Substanzen und die Verhältnismengen der aus ihnen entstehenden Verbindungen bestimmen sollte.

Ich habe die Erklärung derselben in der Einwirkung des Wärmestoffes und in der wechselseitigen Verwandtschaft der Massentheile einer und eben derselben Substanz, oder der nächsten Bestandtheile einer Verbindung gesucht, indem ich diese Ursachen bei der Bildung der Verbindungen und bei der Erklärung der chemischen Erscheinungen als mit der Verwandtschaftskraft zusammenwirkend ansah: ich habe folglich auf die Wirkungen der Ausdehnung und der Verdichtung, so wie auf die den Substanzen eigenthümliche, oder unter den verschiedenen Umständen bei ihnen bewirkte Constitution eine große Aufmerksamkeit richten müssen.

Der Wärmestoff wirkt auf ungleiche Art, nicht nur nach den Anlagen der Körper, auf welche er wirkt, sondern auch nach dem Zustande, worin er selbst sich befindet: es mußte daher die Verschiedenheit seiner Wirksamkeit, je nachdem er sich unmittelbar mittheilt, oder den strahlenden Wärmestoff bildet, nebst seinen Verhältnissen gegen die Wirksamkeit des Lichts und der Elektricität untersucht werden. Die Eigenschaften, welche die Körper durch Verbindung mit dem Wärmestoff erhalten, sind der Wirksamkeit der Verwandtschaft zuweilen beförderlich, zuweilen hinderlich: ich habe sie als Kräfte in Be-

tracht gezogen, die regelmäßigen Gesetzen unterworfen sind, und deren Wirkungen man nach den jedesmaligen Umständen schätzen muß.

Ich habe mich bemüht, abzusondern, einerseits die unmittelbaren Wirkungen der Verwandtschaft, welche mehr oder minder das Bestreben zur Verbindung sättigt, von welchem hauptsächlich die unterscheidenden Eigenschaften der Substanzen abhängen, und andererseits die Wirkungen der Verdichtung, welche selbst eine Folge von jener ist. Die eine strebt, alle Substanzen, welche eine chemische Wirksamkeit äußern, zu vereinigen; die andere wird oft ein Hinderniß dieser Wirkung, theils durch den Widerstand, den sie der Verbindung entgegensetzt, theils durch Abscheidungen, die sie veranlaßt, wodurch sie gewisse Grade der Sättigung bestimmt, die übrigens nicht ihre Wirkung ist.

Die von der wechselseitigen Einwirkung der Substanzen herrührende Verdichtung hat mir dazu gedient, die Gränzen zu erklären, worin die Verhältnissmengen der Bestandtheile bei manchen Verbindungen eingeschlossen sind: da der größte Erfolg der wechselseitigen Einwirkung bei gewissen Verhältnissmengen Statt findet; so müssen sich diese Verbindungen mit einer bestimmten Art der Zusammensetzung ausscheiden; oder sie gelangen für sich allein zur Wirklichkeit, indem sie einen Widerstand leisten, welcher der Kraft, wovon die Verdichtung herrührte, gleich ist, und welcher erst durch einen Zuwachs an Kraft überwältigt werden muß, damit das Fortschreiten der chemischen Wirksamkeit weiter gehen könne, wenn nicht die natürlichen Anlagen der Bestandtheile einer Verbindung eine Abänderung in dieses Resultat bringen.

Die Cohäsionskraft, welche den festen Aggregatzustand hervorbringt, ist eine Wirkung der Verwandtschaft der Massentheilchen, oder der nächsten Bestandtheile, welche mächtiger wird, als die ausdehnende Kraft des Wärmestoffs; dieses ihr Uebergewicht kann von der durch die Verbindung hervorgerufenen Verdichtung herrühren: sie wird zu einem stärkern Widerstande für die Wirksamkeit der übrigen Verwandtschaften, nicht nur weil sie aus einer starken wechselseitigen Einwirkung entspringt, sondern auch weil sie es dahin bringt, daß sich die übrigen Substanzen nur in geringer Menge im Wirkungsraum befinden können, und daher eine größere Verhältnismenge derselben keine Wirkung weiter hervorbringt.

So strebt die wechselseitige Verwandtschaft zweier Substanzen oft dahin, eine Sättigung der Eigenthümlichkeiten hervorzubringen; eine Folge dieser Wirksamkeit ist eine Verdichtung, wodurch der Wärmestoff vertrieben oder zusammengedrückt wird; aus dieser Verdichtung entsteht eine Erhöhung der wechselseitigen Verwandtschaft zwischen den Massentheilchen einer Substanz, oder den nächsten Bestandtheilen einer Verbindung; vermöge dieser wechselseitigen Verwandtschaft geht eine gasförmige Substanz in den tropfbaren oder festen Zustand über.

Die Verwandtschaft, von welcher eine Verbindung herrührt, ist im Verhältnisse der Menge wirksam; aber sie sättigt sich; die anfangs schwache, bei einer gasförmigen Substanz gar nicht zu rechnende, und von der Menge unabhängige wechselseitige Anziehung der Massentheilchen wird durch die Verbindung, im Verhältnisse der Verdichtung, stärker, und kann nachher immer mehr und mehr zu derselben beitragen;

sie

sie ist eben so wie das specifische Gewicht ein Erzeugniß von den Verwandtschaften der Bestandtheile der Verbindung; beide Arten von Verwandtschaft bringen Wirkungen hervor, die sich mit den Wirkungen des Wärmestoffs vereinigen, und die man bei den physischen Erscheinungen, so wie bei denen, die man als chemische betrachtet, von einander zu unterscheiden bemüht seyn muß.

Endlich habe ich den Antheil auszumitteln gesucht, welchen diejenigen Substanzen, deren Wirksamkeit man gewöhnlich übersieht, indem man sie bloß als Auflösungsmittel betrachtet, an der chemischen Einwirkung haben können, so wie auch die mehr oder weniger langsame Fortpflanzung der chemischen Wirksamkeit, die dem Leitungsvermögen für die Wärme ähnlich ist.

Ich bin durch diese verschiedenen Betrachtungen zu dem Schlusse geleitet worden, daß die chemische Verwandtschaft sich keinesweges nach eigenthümlichen Gesetzen richtet, sondern daß alle von der gegenseitigen Einwirkung der Körper herrührenden Erscheinungen aus einerlei Eigenschaften entspringen, deren sämtliche Resultate die Chemie zu umfassen sucht, daß man in dieser Rücksicht zwischen der Physik und dieser Wissenschaft gar keinen Unterschied annehmen dürfe, und daß es keine Wahlverwandtschaft zwischen verschiedenen Substanzen gebe, welche ihre Verbindungen hervorbringe, sondern daß ihre Verwandtschaft nach den in Wirksamkeit befindlichen Mengen und nach den zu dem Erfolg mitwirkenden Umständen veränderlich ist.

Dem zufolge sind die chemischen Eigenschaften der verschiedenen Substanzen abhängig 1) von ihren Bestrebungen zur Verbindung, die sich gegenseitig sättigen; 2) von ihren Beziehungen gegen den Wärmestoff, der ihre mehr oder minder große Neigung zur Ausdehnung hervorbringt, und auf ihre Verbindungsfähigkeit dadurch Einfluß hat, daß er die von ihnen in den Wirkungsraum gelangende Menge abändert, und der aus der Verbindung entstehenden Verdichtung die Ausdehnbarkeit entgegensetzt; 3) von der wechselseitigen Einwirkung ihrer Massentheilchen, wodurch die Verwandtschaft,

von welcher eine Verbindung herrührt, unterstützt, aber ihr wechselseitiges Einwirken mit andern Substanzen gehindert wird; 4) von ihren Beziehungen gegen andre Substanzen, welche durch ihre Verbindung mit ihnen keine wechselseitige Sättigung der Eigenschaften hervorbringen, sondern dieselben, vorzüglich diejenigen, die von der Constitution abhängen, auf eine veränderliche Weise theilen und vertheilen. Daraus folgt, daß man durch Betrachtung des Sättigungszustandes in den Bestandtheilen einer Verbindung und der Verdichtung, die sie erlitten haben, in dem Verbundenen die Quelle seiner eigenthümlichen Eigenschaften entdecken kann.

256. Ich bin von dem gewöhnlichen Gange der Chemiker abgewichen; sie haben die Gesetze der Verwandtschaft von den Erscheinungen abgeleitet, bei welchen sich die chemische Wirksamkeit als mächtig zeigt; dagegen habe ich sie von dem Zeitpunkt an, wo sie eine bemerkbare Wirkung hervorzubringen anfängt, bis zu ihrer größten Energie zu verfolgen gesucht, und dabei die Ursachen bemerkt, welche Einfluß auf sie haben könnten; es hat mir geschienen, als könne man vorzüglich in diesen ihren ersten Wirkungen ihren ausgezeichneten Charakter wahrnehmen, weil ihre Einwirkung selbst in den Substanzen neue Zustände erzeugt, die zu neuen, ihren Gang verdeckenden Kräften werden: so ist man z. B. wenn man eine Verbindung von einem starken Zusammenziehen begleitet sieht, in der Versuchung, die unveränderlichen durch diesen Umstand bestimmten Verhältnismengen, als eine Eigenschaft der Verwandtschaft zu betrachten, da man hingegen, wenn man die Verwandtschaft da verfolgte, wo entweder die Verhältnismengen sehr ungleich sind, oder wo sie nur ein geringes Zusammenziehen bewirkt, zu der Einsicht gelangen würde, daß die Wirksamkeit in geradem Verhältnisse mit den Mengen steht, welche sie äußern.

Bei einer neuen Untersuchung aller zu den Resultaten der chemischen Wirksamkeit mitwirkenden Kräfte, auf welche die allgemeine Theorie der Chemie gebauet werden muß, schmeichle ich mir nicht, einer jeden ihre wahren Gränzen angewiesen, und noch weniger, die sämtlichen Ursachen, die zu den

Thatsachen, worauf ich mich berufen habe, beitragen mögen, vollständig angegeben zu haben; ich habe in der Einleitung meine Meinung über eine allgemeine Theorie dargelegt. Es ist eine Untersuchung, die ich auf Grundsätze zu bauen bemüht gewesen bin, denen man, wie es mir schien, eine zu große Ausdehnung gab.

Man muß es bei keiner Untersuchung, wodurch man die Ursachen der Erscheinungen zu erforschen sucht, aus den Augen verlieren, daß sich oft eine oder mehrere verwandte Erscheinungen gleichmäßig durch zwei Hypothesen erklären lassen, und daß man alsdann zwei, zuweilen einander widersprechende Meinungen behaupten kann, bis man irgend eine Modification der Wirkungen entdeckt hat, welche endlich die eine Hypothese ausschließt; vermöge dieses Umstandes können sich zuweilen entgegengesetzte, und doch der bisherigen Erfahrung gemäß Meinungen halten, und gewöhnlich findet man sich durch das natürliche Interesse, das man an seinen Vorstellungsarten nimmt, dazu bewogen, die Arten von Thatsachen zu häufen, die sich mit der einen von zwei Auslegungsarten vertragen; indessen zerstreuet der philosophische Geist, durch den die Chemie besonders so großen Glanz erhalten hat, bald die Ungewissheiten, wodurch die Meinungen getheilt waren; schwerlich dürfte man in den Jahrbüchern des menschlichen Geistes eine Epoche finden, die ihm mehr zur Ehre gereiche, als jene so schnell zu Stande gekommene Einstimmigkeit über eine sonst herrschende Theorie, nämlich über die phlogistische.

Wenn man auch dahin gelangt ist, die allgemeinen Ursachen der chemischen Erscheinungen zu kennen, so kann man sich doch leicht in mehreren Anwendungen irren, weil entweder die auf diese Thatsachen ihren Einfluß äuffernden Ursachen nicht hinreichend bekannt sind, oder weil mehrere Ursachen dabei mitwirken können, und man den einen zuschreibt, was von andern herrührt.

Dieses gemeinschaftliche Mitwirken mehrerer Ursachen, zur Hervorbringung von einem bestimmten Erfolg, veranlaßt besonders scheinbare Unregelmäßigkeiten, veranlaßt zuweilen zweifelhafte Erklärungen, oder macht sogar alles Erklären un-

möglich: alsdann muß man, ohne durch diese räthselhaften Thatsachen, die aus offenbaren und unlängbaren sonst abgeleiteten Folgerungen entkräften zu wollen, die Erklärung aufschieben, oder sich mit muthmaßlichen Ansichten begnügen.

Ich verhehle es mir nicht, daß ich eine ausgedehntere Kenntniß von den seit einiger Zeit so sehr vervielfältigten Arbeiten hätte besitzen müssen, um den Vorsatz auszuführen, wozu mich die vorübergehende Einrichtung der Normal-Schulen und das Verlangen bewogen haben, die übereilte, als Leitfaden beim Unterricht in der polytechnischen Schule unentbehrliche, Arbeit wieder durchzusehn. Mehrere Jahre lang durch Geschäfte, die der Wissenschaft fremde sind, zerstreuet, habe ich nur unvollständig, seitdem mir die Fortsetzung meines Studirens wieder vergönnt ist, die Untersuchungen, deren ich bedurft hätte, nachholen können.

Ende des ersten Theils.

